

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-512292

(P2004-512292A)

(43) 公表日 平成16年4月22日 (2004. 4. 22)

|                            |              |             |
|----------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I          | テーマコード (参考) |
| A 61 K 7/00                | A 61 K 7/00  | 4 C 0 8 3   |
| A 61 K 7/032               | A 61 K 7/00  |             |
| A 61 K 7/06                | A 61 K 7/00  |             |
|                            | A 61 K 7/032 |             |
|                            | A 61 K 7/06  |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

|               |                              |          |                           |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2002-537272 (P2002-537272) | (71) 出願人 | 500467390                 |
| (86) (22) 出願日 | 平成13年9月25日 (2001. 9. 25)     |          | スリーエム イノベイティブ プロパティ       |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成15年4月24日 (2003. 4. 24)     |          | ズ カンパニー                   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2001/029883            |          | アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - |
| (87) 国際公開番号   | W02002/034218                |          | 3 4 2 7, セント ポール, ビー. オー. |
| (87) 国際公開日    | 平成14年5月2日 (2002. 5. 2)       |          | ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム セン  |
| (31) 優先権主張番号  | 09/696, 468                  |          | ター                        |
| (32) 優先日      | 平成12年10月25日 (2000. 10. 25)   | (74) 代理人 | 100099759                 |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          | 弁理士 青木 篤                  |
| (31) 優先権主張番号  | 09/887, 751                  | (74) 代理人 | 100077517                 |
| (32) 優先日      | 平成13年6月22日 (2001. 6. 22)     |          | 弁理士 石田 敬                  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100087413                 |
|               |                              |          | 弁理士 古賀 哲次                 |
|               |                              | (74) 代理人 | 100082898                 |
|               |                              |          | 弁理士 西山 雅也                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化粧品およびパーソナルケアのためのアクリルベースの共重合体組成物

## (57) 【要約】

水性エマルジョンまたは分散体の形態である爪、皮膚および髪用の組成物が提供される。組成物は、(a) (i) C<sub>4</sub>~C<sub>18</sub>直鎖および/または分枝鎖アルキルアルコールの(メタ)アクリレートエステル約10~85重量%と、(ii) 6~20個の炭素原子を含む飽和または不飽和環式アルコールの(メタ)アクリレートエステル約10~70重量%とを含む少なくとも1つの共重合体、および(b) 水性担体、溶剤、またはビヒクル構成要素を含む。髪用途に使用される場合、本発明の組成物は再整形可能な組成物ではない。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) (i)  $C_4 \sim C_{18}$ 直鎖および/または分枝鎖アルキルアルコールの(メタ)アクリレートエステル約10~85重量%と、

(ii) 6~20個の炭素原子を含有する飽和または不飽和環式アルコールの(メタ)アクリレートエステル約10~70重量%とを含む少なくとも1つの共重合体、および

(b) 水性の担体、溶剤、またはビヒクル構成要素を

含む水性のエマルジョンまたは分散体形態の組成物であって、

前記組成物が化粧品およびパーソナルケア用途に使用され、前記化粧品用途がヘアケア組成物である場合、前記ヘアケア組成物が再整形効果を有さない組成物。

10

## 【請求項2】

前記(a) (i) 構成要素が、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、およびそれらの組合わせからなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項3】

前記(a) (ii) 構成要素が、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、t-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メンチルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、およびそれらの組合わせからなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

20

## 【請求項4】

前記共重合体が約20重量%までの親水性モノマーをさらに含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項5】

前記親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニル-2-ピロリドン、およびそれらの組合わせからなる群より選択される、請求項4に記載の組成物。

30

## 【請求項6】

前記組成物がフィルムに成形され、前記フィルムをASTMD 2979-95に従って試験すると約50g未満の粘着力を有する、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項7】

前記組成物がフィルムに成形され、前記フィルムをASTMD 4338-97に従って試験すると可撓性試験に合格する、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項8】

前記共重合体が約1 $\mu$ m未満の平均粒度を有する、請求項1に記載の組成物。

40

## 【請求項9】

マスカラ、ファンデーション、ほお紅、フェースパウダー、アイライナー、アイシャドウ、口紅、虫よけ、マニキュア、皮膚保湿剤、スキนครリーム、ボディローション、および日焼け止め剤からなる群より選択される、化粧品およびパーソナルケア用途で使用する、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項10】

前記ヘアケア組成物が、シャンプー、コンディショナー、ヘアスプレー、ムース、およびジェルからなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項11】

35℃未満のT<sub>g</sub>を有する請求項1に記載の組成物。

50

## 【請求項12】

皮膚軟化剤、保湿剤、噴霧剤、顔料、染料、緩衝剤、有機沈殿防止剤、無機沈殿防止剤、有機増粘剤、無機増粘剤、ワックス、界面活性剤、可塑剤、保存剤、着香料、香料、ビタミン、ハーブ抽出物、皮膚漂白剤、髪漂白剤、皮膚着色剤、髪着色剤、抗微生物剤および抗カビ剤、およびそれらの組合わせからなる群より選択される成分をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項13】

前記共重合体の混合物を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項14】

前記(b)構成要素が、水、 $C_1 \sim C_4$ 分枝鎖または直鎖脂肪族アルコール、およびそれらの組合わせからなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。 10

## 【請求項15】

前記 $C_1 \sim C_4$ 分枝鎖または直鎖脂肪族アルコールが、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、およびそれらの組合わせからなる群より選択される、請求項14に記載の組成物。

## 【請求項16】

ヘキサメチルジシロキサン、環式シリコーン、 $C_4 \sim C_{10}$ アルカン、アセトン、およびヒドロフルオロエーテルからなる群より選択される溶剤をさらに含む、請求項14に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 技術分野

本発明は皮膚、髪、および爪などの化粧品およびパーソナルケアのための組成物に関する。特に組成物は、迅速に乾燥して可撓性非粘着性フィルムを形成する水性アクリルベースの共重合体エマルジョンまたは分散体である。

## 【0002】

## 背景

メイクアップまたは洗い落とせる日焼け止め剤の移行を最小化または防止するために、ポリマーが使用されている。概してこれらのポリマーは疎水性であり、それらの疎水性を長鎖アルケン（例えば、米国特許第5,026,540号、同第5,171,807号、同第5,219,559号、同第5,516,508号、同第5,518,712号、および同第5,547,659号）から、そして長鎖アルキル（メタ）アクリレート（例えば、米国特許第4,172,122号および同第4,552,755号）から得る。また上述の目的のための有用性を有するとして開示されているものとしては、シリコーン感圧接着剤（例えば、米国特許第5,460,804号）、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体（例えば、米国特許第6,060,072号）、あるいは長鎖ビニルまたはアリルエステルモノマー含有ポリマー（例えば、再発行米国特許第Re.29,871号）が挙げられる。ここまでに列挙したポリマーは概して低いガラス転移温度( $T_g$ )を有し、望ましくないべたつきまたは粘着性感触を皮膚に残すことが多い。それらはまた凝集強さに劣り、油っぽい感触を与えてしみを生じるかもしれない。これらのポリマーを使用して配合されたメイクアップまたは日焼け止め剤は、ポリマーのドラッグ性のために、滑らかに一様に塗布することが困難かもしれない、皮膚に重苦しい感触を残す。このような感触は特に口紅で望ましくない。 30 40

## 【0003】

別のアプローチでは、例えばヘア整形剤およびマニキュアで、当業者は化粧品用途のために高 $T_g$ ポリマーを使用している。ヘア整形剤においては、高 $T_g$ ポリマーは使用される高レベルの極性モノマーのために、概してガラス状である。このようなモノマーは、米国特許第5,019,377号で述べられるような酸、アミド、アミン、またはヒドロキシル官能基を含有する。ポリマー中の高レベルの極性モノマーは、化粧品および日焼け止め剤調合物中において、耐水性を提供するポリマーの能力を損なうことができる。 50

## 【0004】

さらに別のアプローチでは、イソボルニルアクリレートなどの疎水性高T<sub>g</sub>モノマーを20%まで使用して、極性ビニルエステルおよびマレイン酸アルキル半エステルモノマーのターポリマー（例えばEP 299, 025およびWO 98/51266）が調製され、懸濁重合中の安定性を提供して市販のアルコール担体中での溶解性を確保し、粘着力が最小化されている。

## 【0005】

マニキュアは概して有機溶剤から塗布されるので、ニトロセルロースなどの疎水性高T<sub>g</sub>ポリマーが一般に使用される。米国特許第4, 762, 703号（Abrutyn）は、ジアセトンアクリルアミド5～30重量%と、（a）5～48%の直鎖アルコール、（b）5～60%の環式アルコール、（c）1～25%の高級アルキルアルコール、および（d）1～30%のアルコキシまたはアリアルオキシアルキルアルコールの（メタ）アクリレートエステル60～95重量%との反応生成物である、10～40重量%の共重合体を含有する無水のマニキュア組成物を開示する。水性担体、溶剤またはビヒクル構成要素の使用は開示されておらず、皮膚および髪のための化粧品および日焼け止め剤組成物中でのこれらの材料の使用も開示されていない。

## 【0006】

米国特許第5, 662, 892号（Bolic, Jr.）は、疎水性直鎖ランダム共重合体、および共重合体のための疎水性揮発性分枝鎖炭化水素溶剤を含有するパーソナルケア組成物、特にヘアケア組成物を開示している。直鎖共重合体はAモノマー単位およびBモノマー単位のランダム共重合から形成される。Aモノマー単位は、少なくとも90℃のT<sub>g</sub>を有するホモポリマーを形成する1つ以上の疎水性モノマー単位である。Bモノマー単位は、約25℃未満のT<sub>g</sub>を有するホモポリマーを形成する1つ以上の疎水性モノマーである。共重合体は乾燥してフィルムを形成すると、少なくとも約30℃のT<sub>g</sub>を有し、低いべたつきを有する傾向があり、良好なスタイルの保持を提供する。直鎖共重合体は分枝鎖炭化水素溶剤に可溶性である。しかし炭化水素溶剤は、組成物の水性担体に不溶性である。好ましい炭化水素溶剤は、乾燥時により滑らかなポリマーフィルムを得るのを助ける。炭化水素溶剤を使用するその他の利点が考察されている。7欄の10～25行を参照されたい。

## 【0007】

ここまで述べた技術は化粧品用途のために有用であるかもしれないが、その他の組成物が求められている。

## 【0008】

要約

本発明は、化粧品およびパーソナルケア用途のための新しい組成物を提供し、組成物は水性担体、溶剤またはビヒクル中にべたつきのない疎水性ポリマーを含有する。有利なことにこのような組成物は、皮膚、髪、および爪のために使用できる。組成物は優れた光沢、感触、および自己接着を有しながら、摩擦、移行、水、汗、および湿気に対する改善された抵抗性を提供する。

## 【0009】

要約すると、一態様で発明の組成物は、水性エマルジョンまたは分散体の形態であり、組成物は（a）（i）C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>直鎖および/または分枝鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレートエステル（便宜上、第1のモノマーと称する）約10～85重量%、および（ii）6～20個の炭素原子を含有する飽和または不飽和環式アルコールの（メタ）アクリレートエステル（便宜上第2のモノマーと称する）約10～70重量%を含む少なくとも1つの共重合体と、（b）水性担体、溶剤、またはビヒクル構成要素とを含み、組成物が髪用途で使用される場合、それは再整形可能な組成物ではない。開示された共重合体2つ以上の配合物も有用である。任意に共重合体は、約20重量%までの親水性モノマー（便宜上第3のモノマーと称する）を有することができる。第1、第2、および使用する場合は第3のモノマーの重量%は、使用されるモノマーの総重量を基準とする。

10

20

30

40

50

## 【0010】

「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートおよびメタクリレートの双方を意味するために使用される。「分散体」という用語は、概して1つの相が、バルク物質全体に分布する分散粒子を含有し、粒子が分散相または不連続相であり、バルク物質が連続相または分散媒である2相システムを意味する。本発明では連続相は水性相であり、少なくとも一部のポリマーは分散粒子として存在する。分散体は、水系に不溶性の特定構成要素を使用することで可能である。「分散体」とはポリマー全体が必ずしも水不溶性である必要はなく、いくらかのポリマーが水混合物中に可溶性であることも意味する。分散体が周囲環境下で安定を保つことが望ましい。好ましい分散体は室温で30日間を越えて、好ましくは90日間を越えて、より好ましくは180日間を越えて、最も好ましくは360日間を越えて安定している。「配合物」という用語は、モノマー構成要素比、モノマー構成要素の化学構造、モノマー配列分布および/またはポリマーの分子量分布が異なる2つ以上のポリマーの混合物の意味で使用される。

## 【0011】

いくつかの発明の組成物は、それ自身または化学的に類似した材料に優先的に接着するため、著しい高温の必要なしに、圧力または力の下で(例えば約50℃を越える温度の必要なしに)フィルム形態で「自己接着」特性を有する。発明の好ましい組成物は、室温(約20℃~30℃)でそれ自身に接触すると即座に自己接着特性を示す。前文での用法では「即座」という用語は、用途次第で数分未満、例えば約5分、好ましくは1分未満、より好ましくは30秒未満を意味する。

## 【0012】

発明の組成物の利点は疎水性フィルムを形成する能力であり、化粧品およびパーソナルケア用途で有利なものになっている。このような用途では、ある程度の耐水性、移行抵抗性、あるいは皮膚、爪または髪に対する直接性が要求される。例証となる化粧品用途としては、例えばマスカラ、ファンデーション、ほお紅、フェースパウダー、アイライナー、アイシャドウ、マニキュア、および口紅、すなわち着色化粧品が挙げられる。例証となるパーソナルケア用途としては、例えばヘアケア製品、虫よけ、皮膚保湿剤、スキนครリーム、ボディローション、ボディスプレー、および日焼け止め剤が挙げられる。化粧品またはパーソナルケアの一実施態様では、組成物は全組成物重量を基準にして共重合体の50重量%未満を構成する。

## 【0013】

発明の組成物をシャンプー、コンディショナー、ジェル、ムースなどのヘアケア製品で使用する、分散体はより早い乾燥を提供できる。それはヘア整形剤として単独で使用でき、あるいは低レベルでその他のヘア整形樹脂と組み合わせて使用されて、それらの耐湿性を改善する。ここでの用法ではヘアケア製品は「再整形可能な」ヘアケア剤ではない。「再整形可能な」ヘアケア剤とは、新たな材料または熱の適用なしに修復または修正できる組成物を意味する。例えば「垂れ下がり」またはセットがとれた(乱れた)場合に、髪スタイルを修復または修正するために、水またはあらゆる形態の固定剤などの新たな材料あるいは熱は必要ない。組成物は、10~24時間などの長時間にわたり長持ちし、耐久性のある整形効果を生み出す。

## 【0014】

発明の詳細な説明

上で述べたように、発明の組成物は一態様では、水性担体、溶剤またはビヒクルと、第1のモノマー、第2のモノマー、および任意に第3のモノマーを有する少なくとも1つの共重合体とを含有する。各構成要素の量および性質は、発明の組成物が乾燥時に良好な凝集強さを有する可撓性非粘着性フィルムを形成するように選択される。いくつかの実施態様では、組成物は自己接着性も有する。組成物を構成する構成要素のそれぞれについては、下で詳細に述べる。ここでの用法では、「共重合体」は単一モノマーまたは単一ホモポリマーから、2つ以上のモノマーから、またはポリマーと1つ以上のモノマーから製造できる。

## 【0015】

## 第1のモノマー

第1のモノマーは性質が疎水性である。それは使用モノマー総量の約10～85重量%を構成する。第1のモノマーはC<sub>4</sub>～C<sub>18</sub>直鎖および/または分枝鎖アルキルアルコールの(メタ)アクリレートエステルである。好ましい第1のモノマーとしては、例えばイソオクチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物が挙げられる。特に好ましい第1のモノマーとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。

## 【0016】

## 第2のモノマー

第2のモノマーも性質が疎水性であり、総体的に第1のモノマーよりも高いT<sub>g</sub>を有する。第2のモノマーは、使用モノマー総量の約10～70重量%を構成する。それは6～20個の炭素原子を含有する飽和または不飽和環式アルコールの(メタ)アクリレートエステルである。好ましい第2のモノマーとしては、例えば(1)少なくとも6個の炭素原子を有する架橋シクロアルキルアルコール、および(2)芳香族アルコール、の単官能性アクリレートまたはメタクリレートエステルが挙げられる。シクロアルキルおよび芳香族基は、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、ハロゲン、シアノ基などで置換されても良い。特に好ましい第2のモノマーとしては、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、t-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メンチルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物が挙げられる。

## 【0017】

## 任意の第3のモノマー

発明のいくつかの実施態様では、共重合体は、使用されるモノマー総量の約20重量%までを構成する第3のモノマーをさらに含む。第3のモノマーは親水性モノマーである。親水性モノマーを組み込むことで接着が改善され、石鹸またはシャンプーによる除去が可能になり、安定化を提供して水中でポリマーが分散できるようになる。除去性はシャンプーなどのヘアケア用途では典型的に所望されるが、日焼け止め剤、マスカラ、および口紅などの長持ち効果が所望される用途ではそうでない。

## 【0018】

本発明で使用するのに適した親水性モノマーは、ヒドロキシル、エーテル、アミド、アミン、およびカルボン酸、スルホン酸またはホスホン酸官能基を有するものである。代表例としては、(メタ)アクリルアミド、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノエーテルのモノ(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ビニルピリジン、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル安息香酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、および4-ビニルフェニルホスホン酸が挙げられる。好ましい親水性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニル-2-ピロリドン、およびそれらの混合物である。親水性モノマーの量は、過剰な親水性を避けるように好ましくは全

モノマーの総重量の約20%を越えず、より好ましくは約10%である。しかし当業者は、2-エトキシエチルメタクリレートなどのモノマーがアクリル酸などのモノマーよりも親水性が低い、過剰な親水性を与えることなくより多量に使用できることを理解するであろう。

#### 【0019】

組成物を親水性または粘着性にしない量で使用するならば、性能改善、経費節減、あるいはその他の目的のために、共重合体にその他のモノマーを含めても良い。このようなその他のモノマーの例としては、ビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルアルコールの(メタ)アクリレートエステル、そしてモノアクリル官能性ポリスチレンおよびポリジメチルシロキサンなどの高分子モノマーが挙げられる。 10

#### 【0020】

##### 混合物

発明の組成物は、2つ以上の共重合体の混合物を含むことができる。これらの混合物は、例えば(1)2つ以上の水性分散体またはエマルジョンを混合することにより、あるいは(2)第1のポリマーの存在下で第2のポリマーが生じる多段階逐次重合工程中で、形成できる。混合は、最終特性を修正できるようにするその他のオプションを提供する。例えば低い分子量分布を有する特定の共重合体組成物と、より高い分子量分布を有する同一共重合体組成物との混合物からは、最終フィルム内における良好な凝集力を保ちながら、改善されたフィルム形成特性がある分散体またはエマルジョンが得られる。

#### 【0021】

##### 水性担体

発明の組成物は、水性担体中でエマルジョンまたは分散体の形態を取る。担体としては、水、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>分枝鎖または直鎖脂肪族アルコール、低級アルコールなどの水混和性溶剤、およびそれらの組合わせが挙げられる。好ましい水混和性溶剤は、エタノール、n-プロパノール、および2-プロパノール(IPA)である。溶剤が使用される場合、好ましくは溶剤と水との比率は、20:80~90:10w/wであり、より好ましくは比率は30:70~85:15である。概して水混和性溶剤量がより多いと、より速乾性の組成物が得られる。

#### 【0022】

溶剤系は追加的な溶剤を含んでも良い。例えばヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、環式シリコーン(D<sub>4</sub>およびD<sub>5</sub>)、Permethy 97AおよびIsopar CなどのイソパラフィンをはじめとするC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>アルカン、アセトン、ヒドロフルオロエーテル(HFE)などのその他の迅速な蒸発をする溶剤を使用することもできる。HFE 7100などの特定のHFEは、特定用途で追加的な利点を有する。これをヒドロアルコール混合物に約15~25重量%のレベルで添加すると、組成物は不燃性になる。 30

#### 【0023】

##### 化粧品組成物

発明のエマルジョンまたは分散体は、その他の材料添加なしに、例えば髪固定剤、皮膚保護材、または透明マニキュアとして、化粧品目的のために単独で有用である。それはまた、水性構成要素を含有する化粧品組成物を与える、化粧品産業で既知のその他の成分と共に調合できる。このような成分としては、皮膚軟化剤、保湿剤、その他のフィルム形成ポリマー、噴霧剤、顔料、染料、緩衝剤、有機および無機沈殿防止剤および増粘剤、ワックス、界面活性剤および共界面活性剤、可塑剤、保存剤、着香料、香料、および日焼け止め剤、虫よけ、ビタミン、ハーブ抽出物、制汗剤および消臭剤、皮膚または髪漂白または着色剤、脱毛剤、抗カビ剤および抗微生物剤、フケおよびニキビ防止剤、収斂剤、および鶏眼、胼胝、および疣贅除去剤をはじめとする活性成分が挙げられる。 40

#### 【0024】

##### 共重合体製造方法

本発明の発明の共重合体は、エマルジョン重合、溶液重合とそれに続く転化ステップ、および懸濁重合を使用して調製されても良い。方法では重合開始剤が使用され、それらは種 50

々の技術を通じて分解されフリーラジカルを形成する。ひとたびラジカル形態になると、重合開始剤はモノマーと反応して重合過程が開始する。重合開始剤は「フリーラジカル重合開始剤」と称されることが多い。最初に種々の重合開始剤の分解方法について検討し、続いてエマルジョン、溶液、および懸濁重合法の解説がそれに続く。

#### 【0025】

重合開始剤は等方性に分解してフリーラジカルを形成する。重合開始剤の等方性分解は熱エネルギー（熱分解）を使用して、光エネルギー（光分解）を使用して、あるいは適切な触媒を使用して誘発できる。光エネルギーは、低照度蛍光暗光灯、中圧水銀アーク灯、および殺菌水銀灯をはじめとする可視または紫外線源手段によって提供できる。

#### 【0026】

触媒が誘発する重合開始剤の等方性の分解には典型的に電子伝達の機構が伴い、酸化還元（レドックス）反応が帰結する。このレドックス紫外線重合開始法は、Eliasの第20章（詳細は下記参照）で述べられている。過硫酸塩、ペルオキシド、およびヒドロペルオキシドなどの重合開始剤が、このタイプの分解をより被りやすい。有用な触媒としては、（1）アミン、（2）ペルオキシドまたはヒドロペルオキシド重合開始剤との組合わせで使用される金属イオン、および（3）過硫酸塩重合開始剤との組合わせで使用される亜硫酸水素塩、またはメルカプトベースの化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0027】

現在、重合開始の好ましい方法としては熱分解または触媒作用が挙げられる。熱分解は、反応速度と発熱の容易な制御を提供するという追加的利点を有する。

#### 【0028】

有用な重合開始剤については、「Macromolecules」第2巻、第二版、H. G. Elias著、Plenum Press、1984年、New Yorkの第20および21章で述べられている。有用な熱重合開始剤としては、（1）2,2-アゾビス（イソブチロニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビス（イソブチレート）、アゾ（ジフェニルメタン）、4-4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）などのアゾ化合物、（2）ベンゾイルペルオキシド、クミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、グルタル酸ペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシドなどのペルオキシド、（3）tert-ブチルヒドロペルオキシドおよびクメンヒドロペルオキシドなどの過酸化水素およびヒドロペルオキシド、（4）過酢酸および過安息香酸などの過酸と、過硫酸カリウムと、過硫酸アンモニウムと、（5）ジイソプロピル過炭酸などの過酸エステルが挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0029】

有用な光化学重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノンなどのベンゾインエーテルと、オキシイミノケトンと、アシルホスフィンオキシドと、ベンゾフェノンおよび2-イソプロピルチオキサントンなどのジアリールケトンと、ベンジルおよびキノン誘導体と、S. P. PappasがJ. Rad. Cur.（1987年7月）6ページで述べるような3-ケトクマリンとが挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0030】

##### エマルジョン重合

本発明の共重合体は、エマルジョン重合によって製造できる。概してこれは乳化剤の助けを借りてモノマーを連続相（典型的に水）中に分散し、上述のフリーラジカル重合開始剤によって重合する工程である。この工程で使用されることが多いその他の構成要素としては、安定剤（例えば共重合性界面活性剤）、ポリマー分子量を最小化および／または調節するための連鎖移動剤、および触媒が挙げられる。この種の重合生成物は典型的にポリマー粒子のコロイド分散体であり、「ラテックス」と称されることが多い。1つの好ましいエマルジョン重合工程では、過硫酸カリウム重合開始剤および硫酸第一鉄七水化物と組み合わせて使用される、メタ重亜硫酸ナトリウムなどのレドックス化学触媒が使用されて室

10

20

30

40

50



温前後で重合が開始される。典型的に共重合体粒度は $1\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満である。

#### 【0031】

エマルジョン重合は、いくつかの異なる工程で実施できる。例えばバッチ操作では、構成要素を開始時前後に反応器内に装入する。半連続操作では、モノマー組成物の一部を最初に重合させて「シード」を形成し、残るモノマー組成物をはかり入れて長時間反応させる。例証的な1つの多段階工程では、1つのモノマー組成物（または1つの分子量分布）のシードポリマーを使用して、第2のモノマー組成物（または異なる分子量分布の同一組成物）の重合を凝集させて、不均一性のポリマー粒子を形成する。これらのエマルジョン重合技術は当業者には周知であり、産業界では広く使用されている。

10

#### 【0032】

##### 溶液重合および転化

本発明の共重合体は、溶液重合とそれに続く転化ステップによって製造できる。1つの例証となる溶液重合法では、モノマーおよび適切な不活性な溶剤を反応容器内に装入する。モノマーおよび得られる共重合体は、溶剤可溶性である。モノマーの装入後、好ましくは熱フリーラジカル重合開始剤である重合開始剤を添加する。容器を窒素でパージして不活性雰囲気を作り出す。典型的に高温を使用して反応を進行させ、所望するモノマーの共重合体への転換を達成する。溶液重合では、好ましくは使用される重合開始剤は、溶解性と反応速度制御の理由から、熱分化されたアゾまたはペルオキシド化合物を含む。

#### 【0033】

溶液重合のための適切な溶剤としては、(1)酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどのエステル、(2)メチルエチルケトンおよびアセトンなどのケトン、(3)メタノールおよびエタノールなどのアルコール、(4)脂肪族および芳香族炭化水素、およびこれらの1つ以上の混合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。しかし溶剤は、約 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で液体であり、重合開始剤を分離してフリーラジカルを形成するのに使用されるエネルギー源または触媒を妨害せず、反応物および生成物に対して不活性であって、反応にその他の悪影響を及ぼさないあらゆる物質であっても良い。使用する場合、溶剤の量は、概して反応物と溶剤の総重量を基準にして約30～80重量%である。好ましくは溶剤の量は、より早い反応速度を得るために、反応物および溶剤の総重量を基準にして約40%～65重量%の範囲である。

20

30

#### 【0034】

溶液重合によって調製される共重合体は、転化して典型的に約 $1\mu\text{m}$ 未満、好ましくは約 $0.5\mu\text{m}$ 未満の小さな平均粒度の分散体を得ることができる。共重合体の転化は、(1)それらがイオン官能性を含有する、または(2)それらが中和するとイオン官能性を生じる酸または塩基官能性を含有するならば、水性担体または水性溶剤中で起きることができる。

#### 【0035】

酸性官能基を含有する共重合体は、酸性モノマーの共重合によって得られる。適切な酸性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸官能基を含有するもの、2-スルホエチルメタクリレートなどのスルホン酸官能基を含有するもの、そしてホスホン酸官能基を含有するものが挙げられる。好ましい酸性モノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸が挙げられる。

40

#### 【0036】

塩基性官能基を含有する共重合体は、塩基性モノマーの共重合によって得られる。適切な塩基性モノマーとしては、ビニルピリジン、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、およびN-tert-ブチルアミノエチルアクリレートなどのアミン官能基を含有するものが挙げられる。好ましい塩基性モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

#### 【0037】

50

水相溶性または分散性を達成するために、共重合体中に特定の最小イオン含量が必要である。正確な量は特定のポリマー調合物、共重合体の分子量、および個々の共重合体のその他の特徴によって変化する。しかしイオン性基の追加は水混和性を増大させる一方、ポリマー特性、特に共重合体が化粧品調合物に付与する耐水水、耐汗、および耐湿性に悪影響を及ぼすことができる。したがってその他の望ましい特性を維持しながら安定した水性分散体を生じるのに必要な最小量にイオン含量を保つか、あるいは水分散性を達成するために導入されるイオン含量が非永久的性質であることが好ましい。下で述べるように、この非永久的特徴は、中和技術において揮発性の弱酸または塩基を使用することによりコーティングおよび乾燥時にポリマーが元の状態に戻るようして達成される。概して最小で約2重量%のイオン含量が、安定した分散体を生じる。イオン性基の量は、イオンの分子量として最も単純な構造体、すなわちそれからイオン性基が誘導されるモノマーに加えて、それを中和するのに使用される塩基または酸のみを含む。好ましい共重合体は、約4%のイオン含量を含有する。永久イオン含量が約15%を超える共重合体は、ほとんどの髪および皮膚用途で使用するには過度に親水性である。

#### 【 0 0 3 8 】

好ましくは共重合体は、アセトンまたはメチルエチルケトンなどの100℃未満の沸点を有する水混和性溶剤中で調製される。代案としては、酢酸エチルなどの水混和性でない重合溶剤を使用しても良い。水混和性でない重合溶剤は、ロータリーエバポレーターを使用して共重合体から除去されても良い。得られる共重合体は、次に上で述べたような水混和性溶剤、あるいはイソプロパノール、メタノール、エタノール、およびテトラヒドロフランを含む混合物に溶かすことができる。

#### 【 0 0 3 9 】

得られる溶液を攪拌しながら、塩基（共重合体が酸性官能基を含有する場合）または酸（共重合体が塩基性官能基を含有する場合）の水溶液に添加する。代案としては塩基または酸は、水を加えるまたは水に加えるのに先だってポリマー溶液に添加できる。適切な塩基としては（1）アンモニアと、アミノメチルプロパノール、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、モルホリンなどの有機アミン、（2）金属水酸化物、酸化物、および炭酸塩などが挙げられる。適切な酸としては、（1）酢酸などのカルボン酸、および（2）HClなどの鉱酸が挙げられる。揮発性弱塩基（例えばアンモニア）または弱酸（例えば酢酸）の場合、形成するイオン性基（カルボン酸アンモニウム）は非永久的性質である。例えば水性アンモニアで中和されるアクリル酸含有ポリマーの場合、水に分散するとポリマーはアンモニウムアクリレート誘導体のままであるが、コーティングが表面で乾燥すると元の遊離酸状態に戻ると考えられる。これは中和酸と遊離酸の間に、アンモニアが乾燥により除去されると遊離酸の方にシフトする平衡があるためである。好ましくは等量未満、より好ましくは等量よりもわずかに少ない酸または塩基を使用して、確実にほぼ中性のpHになるようにすることで皮膚への刺激可能性を最小にする。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 懸濁重合

本発明の共重合体は、界面活性剤なしに懸濁重合法によって製造できる。その代わりに助触媒と組み合わせたコロイドシリカが安定剤として使用される。この工程を使用して、界面活性剤を含まない比較的狭い粒度分布の共重合体を得ることができる。好ましい方法は、第1の、第2のそして任意に第3のモノマーを含むモノマープレミックスを製造することを伴う。プレミックスは、水相、好ましくはコロイドシリカ、および助触媒を含有する脱イオン水と組み合わせられる。両親媒性ポリマーは、有用な助触媒の1種類を代表する。

#### 【 0 0 4 1 】

混合物のpHは粒子の凝析なしに、3～11、好ましくは4～6の範囲になるように調節される。特定のモノマーについては、混合物の初期pHは、約2.5程度に低くあることができる。このpHはコロイドシリカがモノマー液滴を安定させるのに十分低い。最終生成物は少量の凝塊を含有して良い。同様の観察は非常に高いpHでもできる。混合物をアンモニアまたは塩酸で処理して、約pH4～6に処理すると反応はより安定して最終生

成物には基本的に凝塊がないことが観察された。

#### 【 0 0 4 2 】

混合物を W a r r i n g <sup>TM</sup> ブレンダー内で可能であるような高剪断力に曝して、モノマー液滴を直径 1  $\mu$  m 以下の大きさに細分化する。次に剪断作用をより低い攪拌に低下させ（あるいは一時的に停止させ）、小液滴を部分的に凝集させて懸濁が生じるようにする。重合開始剤を添加する。シリカー助触媒混合物は液滴を安定させてそれらの凝集を制限し、非常に均一で、時にはほぼ単分散の粒子が得られる。懸濁重合は中程度の攪拌の下で完了し、安定したアクリル粒子の水性分散体が得られる。

#### 【 0 0 4 3 】

上記の懸濁重合にはいくつかの利点がある。例えば方法は、平均粒度の分布が狭く、およ 10  
び凝集が制限された共重合体を生じる。凝集が存在する場合、粒子は互いに向けて移動する傾向があり、大きな塊を生じることができる。凝集は粒子の取り扱いと輸送を妨害するので望ましくない。粒子はコロイドシリカによって立体的に安定化される。

#### 【 0 0 4 4 】

さらに方法は凍結温度に耐える共重合体を可能にし、解凍後に再分散できるようにする。分散体中で同容積のアルコール（メタノールまたはイソプロパノール）と水を使用すると、共重合体が安定である、すなわち凝集しないことが発見されている。

#### 【 0 0 4 5 】

##### 実施例

以下の実施例によって、発明の様々な具体的特徴、利点、およびその他の詳細をさらに例 20  
証する。これらの実施例で述べる特定の材料および量、ならびにその他の条件および詳細は本発明の範囲を不当に制限するものではない。特に断りのない限り百分率は重量による。

#### 【 0 0 4 6 】

##### 試験方法

材料から調製されるコーティングの可撓性（または脆性）およびべたつき（または粘着力）を評価するために使用した試験方法は、下でさらに詳しく述べるように業界標準試験である。

#### 【 0 0 4 7 】

##### 可撓性

A S T M D 4 3 3 8 - 9 7, 「S t a n d a r d T e s t M a t h o d f o r 30  
F l e x i b i l i t y D e t e r m i n a t i o n o f S u p p o r t e d  
A d h e s i v e F i l m b y M a n d r e l B e n d」を使用して、各コー  
ティングの可撓性を評価した。0. 1 2 5 インチの（3. 2 mm）ロッドの上で、被覆した  
ポリエステルを接着面を外に向けて折り、クラック、割れ、ひび割れの発生は不合格とし  
て記録された。

#### 【 0 0 4 8 】

##### 粘着力

A S T M D 2 9 7 9 - 9 5 「S t a n d a r d T e s t M e t h o d f o r  
P r e s s u r e - S e n s i t i v e T a c k o f A d h e s i v e s U s i  
n g a n I n v e r t e d P r o b e M a c h i n e」を使用して、各コーティ 40  
ングの粘着力を評価した。P o l y k e n P r o b e T a c k S e r i e s 4 0  
0 試験器は、1 秒間のドウエル時間、接触除去速分速 1 c m、および環状リング 1 9. 8  
g で使用した。サンプルとサンプルの間に 5 m m のステンレス鋼プローブをイソプロパノ  
ールでクリーニングし、コーティング毎に 5 個のレプリカを実施して平均化し、結果を表  
1 1 に報告する。化粧品組成物を調合するのに有用な材料は、5 0 g 未満、好ましくは 3  
0 g 未満、そして最も好ましくは 0 g に等しい粘着力を有する。有用な材料はまた、凝集  
破壊してプローブに残渣が移行することがないように、十分高い凝集強さも有する。

#### 【 0 0 4 9 】

##### ガラス転移温度

P e r k i n - E l m e r M o d e l D S C 7 示差走査熱量計を使用して、各ポ 50

リマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を評価した。サンプルをアルミ缶内で  $105^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥した。6 ~ 10 ミリグラムの範囲で異なるサンプルを  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $-70^\circ\text{C}$  から  $150^\circ\text{C}$  に加熱してスキャンした。 $150^\circ\text{C}$  に 1 分間保持してから、サンプルを  $40^\circ\text{C}/\text{分}$  で、 $-70^\circ\text{C}$  に冷却して、次に  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $150^\circ\text{C}$  にして 2 回目のスキャンをした。この 2 回目の熱の外挿変曲点の中間値を  $T_g$  として報告する。

【0050】

#### コーティングの調製

実施例のコーティングは、ナイフコーターを使用して、厚さ 0.0015 インチ ( $38\ \mu\text{m}$ ) のポリエステルフィルム上で調製し、強制空気オーブン内において  $70^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥した後、厚さ 0.0015 インチ ( $38\ \mu\text{m}$ ) のコーティングを得た。試験に先立つてこれらのコーティングを  $22^\circ\text{C}$  および 50 % の相対湿度で 24 時間順化させた。

【0051】

#### 実施例 1 ~ 8、比較例 A ~ D

バッチエマルジョン重合によって製造される共重合体

1 L の Mortonized スプリット樹脂フラスコ内に、100 g のモノマー (下の表 1 に詳細がある、全モノマー量はグラム数で表示)、80 mg の四臭化炭素、124.7 g の脱イオン水、200 mg の過硫酸カリウム、64 mg のメタ重亜硫酸ナトリウム、1 g のナトリウムドデシルベンゼンスルホナート、および 2.5 g の Mazon SAM 211 アルキレンポリアルコキシアンモニウムスルフェート共重合性界面活性剤 (PPG Industries, Pittsburgh, PA から入手できる) を装入した。フラスコにヘッドを載せて、熱電対、窒素注入口、および攪拌機を装着した。内容物を赤外線ランプで約  $30^\circ\text{C}$  に加熱して 250 rpm で攪拌しながら、ヘッドスペースを分速 1 L の窒素でフラッシュした。28 mg の脱イオン水中の 50 g の硫酸第一鉄七水化物の溶液約 1 g を装入し、フラスコを密封して、窒素フラッシュを挟んでフラスコを 3 回真空吸引した。15 ~ 20 分間後に発熱が起きて 20 ~ 25 分後に  $55^\circ\text{C}$  ~  $65^\circ\text{C}$  でピークに達した。反応器温度を約  $75^\circ\text{C}$  に上昇させて 1 時間その温度を保ち、得られたラテックスを 2 枚重ねにしたガーゼで濾過してジャーに入れた。全例で熱電対および攪拌パドルの周囲に中程度の凝固が見られた。

【0052】

#### 比較例 E

米国特許第 4, 172, 122 号および同第 4, 552, 755 号で開示されるようなアクリレートターポリマーを次のようにして製造する。

【0053】

1 L のボトルに、280 g のエチル酢酸、94.6 g のイソオクチルアクリレート、110 g のステアリルメタクリレート、15.4 g のアクリル酸、および E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE から Vazomat 67 として販売される 0.77 g の 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) を装入した。得られた溶液を分速 5 L で約 5 分間窒素でパージして密封し、約  $60^\circ\text{C}$  の水浴中で約 63 時間混転した。濁りを帯びた中程度に濃厚な溶液が得られた。

【0054】

#### 比較例 F

穏やかに加熱して、約 4 g の GANEX V216 (ISP から入手でき、N-ビニルピロリドン/ヘキサデセン共重合体であると考えられる) を約 6 g の酢酸エチル中に溶解して、GANEX V216 の 40 % 固形分溶液を調製した。

【0055】

【表 1】

10

20

30

40

表 1: エマルジョン重合に使用したモノマー装入材料

| 実施例  | 2-EHA | IBOA | AA | MAA | T <sub>g</sub> (°C) | 粘着力 (g) | 可撓性 |
|------|-------|------|----|-----|---------------------|---------|-----|
| 比較 A | 70    | 25   | 0  | 5   | -39                 | 59      | 合格  |
| 比較 B | 60    | 35   | 5  | 0   | -26                 | 383     | 合格  |
| 比較 C | 55    | 40   | 5  | 0   | -19                 | 274     | 合格  |
| 比較 D | 25    | 70   | 0  | 5   | 39                  | 0       | 不合格 |
| 比較 E | NA    | NA   | NA | NA  | NA                  | 316     | 合格  |
| 比較 F | NA    | NA   | NA | NA  | NA                  | NA      | 合格  |
| 1    | 60    | 35   | 0  | 5   | -26                 | 0       | 合格  |
| 2    | 55    | 40   | 0  | 5   | -19                 | 0       | 合格  |
| 3    | 50    | 45   | 5  | 0   | -13                 | 29      | 合格  |
| 4    | 50    | 45   | 0  | 5   | -9                  | 0       | 合格  |
| 5    | 50    | 40   | 0  | 10  | -13                 | 0       | 合格  |
| 6    | 45    | 50   | 5  | 0   | -4                  | 0       | 合格  |
| 7    | 45    | 50   | 0  | 5   | -3                  | 0       | 合格  |
| 8    | 35    | 60   | 0  | 5   | 15                  | 0       | 合格  |

2-EHA=2-エチルヘキシルアクリレート

IBOA=イソボルニルアクリレート

AA=アクリル酸

MAA=メタクリル酸

NA=不適用

## 【 0 0 5 6 】

表 1 のデータが示すように、比較例 A、B、C、および E は、可撓性試験に合格したものの許容できないほどに高い粘着力を有した。比較例 D はひび割れてポリエステルフィルムから剥がれ落ちたため、可撓性試験に不合格であった。有用な組成物は、粘着力試験に合格するのに十分高い凝集強さを有し、試験プローブに残渣を移行しない。比較例 F は凝集強さが低すぎた。T<sub>g</sub> は粘着力を決定するのに必ずしも必要な要求条件ではない。すなわち T<sub>g</sub> は、サンプルが粘着力試験に合格するかどうかの良い指標ではない。しかしマンドレル試験に合格するためには、T<sub>g</sub> は約 35℃未満であるべきである。

## 【 0 0 5 7 】

## 実施例 9

半連続エマルジョン重合によって製造されるテトラポリマー

275 g の 2-EHA、200 g の IBOA、12.5 g の MAA、および 12.5 g の AA の混合物中で、1.0 g の四臭化炭素の溶液を調製し、55/40/2.5/2.5 部の 2-EHA/IBOA/MAA/AA を含有する 500 g のモノマー溶液を得た。390 g の脱イオン水および 0.5 g のナトリウムドデシルベンゼンスルホナートと共に、

全モノマー溶液から50 gを2 Lスプリット樹脂フラスコ内に装入した。フラスコにヘッドを載せて、熱電対、窒素注入口、および攪拌機を装着した。内容物を赤外線ランプで約60℃に加熱して350 rpmで攪拌した。20 gの脱イオン水中の1.25 gの過硫酸カリウムの溶液を装入し、フラスコを密封して窒素フラッシュを挟んでフラスコを4回真空吸引した。フラスコを20分間60℃に保ち、次に10分間かけて80℃に加熱してシードポリマーを得た。201 gの脱イオン水中の4.5 gのナトリウムドデシルベンゼンスルホナートの溶液を装入して、窒素の下で攪拌し、残る450 gのモノマー溶液のプレエマルジョンを調製した。シードポリマーを含有する2 Lのスプリット樹脂フラスコに、このプレエマルジョンを分速6 gで滴下して添加した。添加にはほぼ2時間かかった。添加後、攪拌を200 rpmに減速して、80℃で2時間反応を維持し、次に得られたラテックスを2枚重ねにしたガーゼで濾過してジャーに入れた。熱電対および攪拌パドルの周囲に低レベルの凝固が見られた。

【0058】

#### 実施例10および11

半連続エマルジョン重合によって製造されるターポリマー

実施例9の手順を使用して、300 gの2-EHA、175 gのIBOA、25 gのMAA、および1 gの四臭化炭素（実施例10）、あるいは250 gの2-EHA、225 gのIBOA、25 gのAA、および1 gの四臭化炭素（実施例11）のどちらかのモノマー溶液を重合した。実施例10のモノマー溶液は、60/35/5部の2-EHA/IBOA/MAAを含有した。実施例11のモノマー溶液は、50/45/5部の2-EHA/IBOA/AAを含有した。

【0059】

#### 実施例12

逐次エマルジョン重合によって製造される不均一性共重合体

150 gの2-EHA、87.5 gのIBOA、および12.5 gのMAAの混合物中で、0.5 gの四臭化炭素の第1のモノマー溶液を調製した。390 gの脱イオン水および0.5 gのナトリウムドデシルベンゼンスルホナートと共に、第1のモノマー溶液から50 gを2 Lスプリット樹脂フラスコ内に装入した。フラスコにヘッドを載せて、熱電対、窒素注入口、および攪拌機を装着した。内容物を赤外線ランプで約60℃に加熱して350 rpmで攪拌した。20 gの脱イオン水中の1.36 gの過硫酸カリウムの溶液を装入し、フラスコを密封して、窒素フラッシュを挟んでフラスコを4回真空吸引した。フラスコを20分間60℃に保ち、次に10分間かけて80℃に加熱した。80 gの脱イオン水中の2 gのナトリウムドデシルベンゼンスルホナートの溶液を第1のモノマー溶液に装入して、窒素の下で攪拌し、第1のモノマー溶液の残量からプレエマルジョンを調製した。このプレエマルジョンを2 Lフラスコに分速6 gで滴下して添加し、添加には1時間かかった。添加後、80℃で30分間反応を維持した。

【0060】

121 gの脱イオン水中の2.5 gのナトリウムドデシルベンゼンスルホナートの溶液を125 gの2-EHA、112.5 gのIBOA、および12.5 gのAAの混合物中の0.5 gの四臭化炭素溶液に添加して、窒素下で攪拌して第2のプレエマルジョンを調製した。この第2のプレエマルジョンを1.5時間かけて滴下して、2 Lフラスコに装入した。添加後、攪拌速度を200 rpmに減速して、80℃で2時間反応を維持し、次に得られたラテックスを2枚重ねにしたガーゼで濾過してジャーに入れた。反応器の上部に浮かぶに浮きかすとして低レベルの凝固が見られた。

【0061】

#### 実施例13～16

溶液重合および水中での転化によって製造される共重合体

120 mlのガラス瓶内に、24 gのモノマー（下の表11に詳細に示す、全モノマーはグラム数で示す）、120 mgの四臭化炭素、36 gのメチルエチルケトン、および72 mgのアゾビス（イソブチロニトリル）を装入した。瓶の内容物を分速約1 Lで窒素で2

分間フラッシュし、次にボトルに栓をして約55℃の水浴中で24時間混転して、中程度の粘度の溶液を得た。中程度の攪拌をしながら、14gの脱イオン水中の0.67g(7.5ミリ当量、90%中和)の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール溶液を含有する250ml丸底フラスコ内に、得られた溶液の1.5g(6gのポリマーまたは8.3ミリ当量のカルボン酸を含有する)を装入した。40キロパスカルの減圧で、約63℃に設定したロータリーエバポレータにより、得られた分散体から溶剤を除去して乳白色の分散体を得た。得られた分散体を上述のようにコーティングした。

【0062】

【表2】

10

表11：溶液重合および転化に使用したモノマー装入材料

| 実施例 | 2-EHA | IBOA | CHXMA | AA  | T <sub>g</sub> (℃) | 粘着力(g) | 可撓性 |
|-----|-------|------|-------|-----|--------------------|--------|-----|
| 13  | 12.6  | 9.0  | 0     | 2.4 | -6                 | 0      | 合格  |
| 14  | 11.4  | 10.2 | 0     | 2.4 | -6                 | 0      | 合格  |
| 15  | 10.8  | 0    | 10.8  | 2.4 | 19                 | 0      | 合格  |
| 16  | 8.4   | 0    | 13.2  | 2.4 | 33                 | 0      | 合格  |
| 比較G | 6.0   | 0    | 15.6  | 2.4 | 47                 | 0      | 不合格 |

CHXMA=シクロヘキシルメタクリレート

20

【0063】

実施例17～19、比較例H

懸濁重合により製造される共重合体

1LのMortonizedスプリット樹脂フラスコ内に、240gのモノマー混合物(下の表111に詳細に示す、全モノマーはグラム数で示す)、を装入した。フラスコに6.9gのLudox™50(水中の50重量%のコロイドシリカ、Aldrich, Milwaukee, WIから入手できる)、360gの脱イオン水、0.42gのアジピン酸/ジエタノールアミン縮合物(50%固形分、助触媒として使用され、米国特許第5,238,736号で開示される手順に従って調製される)、および0.08gの重クロム酸カリウムを添加した。フラスコにヘッドを載せて、熱電対、窒素注入口、および攪拌機を装着した。フラスコの全内容物を混合した。pHを測定し、水酸化アンモニウムを添加してpH4～5に調節した。次に混合物をWaring™ブレンダーに移して、混合物の過熱を防ぐために剪断を一度に約2分間使用して、高剪断力(約22,000rpm)に全部で6分間曝した。

【0064】

次に混合物をMortonizedフラスコに戻して、0.36gのVazo™64(アゾビス(イソブチロニトリル)重合開始剤、E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DEから入手できる)を添加した。窒素ページを開始して、混合物を数分間穏やかに攪拌し、重合開始剤を溶解させた。攪拌速度を約300rpmに調節し、温度を約60℃に設定した。数分以内に反応が開始し、発熱させた。発熱後、温度を約4時間約60℃に保った。

【0065】

【表3】

40

表 III : 懸濁重合に使用したモノマー装入材料

| 実施例  | 部       | 2-EHA | IBOA | MAA | T <sub>g</sub> (°C) | 粘着力(g) | 可撓性 |
|------|---------|-------|------|-----|---------------------|--------|-----|
| 比較 H | 70/25/5 | 168   | 60   | 12  | -41                 | 135    | 合格  |
| 17   | 50/45/5 | 120   | 108  | 12  | -14                 | 0      | 合格  |
| 18   | 55/40/5 | 132   | 96   | 12  | -22                 | 0      | 合格  |
| 19   | 60/35/5 | 144   | 84   | 12  | -25                 | 0      | 合格  |

10

【 0 0 6 6 】

「部」欄は2-EHA/IBOA/MAA構成要素の重量部を示す。従って例えば17では、240gのモノマー混合物中、50重量部は2-EHAであり120gと計算される。表IIIのデータは、比較例Hが許容できないほどに高い粘着力であることを示す。

【 0 0 6 7 】

## 実施例 20

## ボディローションの化粧品実施例

水中油形ボディローションを実施例1のエマルジョンポリマーから次のようにして調製した。表IVのA相およびB相の構成要素を別々の容器内で、混合しながら約70℃に加熱した。B相をA相に添加して高剪断力ミキサーを使用して均質化した。冷却後、直接性の非油性不粘着性ボディローションが得られた。同様にして実施例1のエマルジョンポリマーを実施例2、6、7、8、16、および18からの適切なポリマーで置き換えて、実施例2、6、7、8、16、および18のエマルジョンポリマーからのボディローションを調製した。表IV中の百分率は全ローション組成物に対する重量%である。

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

表 IV : 水中油形ボディローション

|                |      |
|----------------|------|
| A 相            |      |
| 鉱油             | 10%  |
| ミリスチン酸イソプロピル   | 2%   |
| ステアリン酸グリセリル    | 3%   |
| ステアリン酸         | 4%   |
| Ceteth 20      | 1%   |
| ラノリン油          | 0.6% |
| B 相            |      |
| 脱イオン水          | 73%  |
| 実施例1エマルジョンポリマー | 5%   |
| HEC            | 0.2% |
| トリエタノールアミン     | 1.2% |

30

40

【 0 0 6 9 】

50



実施例 21 および 22

## 保湿ファンデーションの化粧品実施例

水中油形ファンデーションを実施例 12 のエマルジョンポリマーから、あるいは実施例 10 と 11 のエマルジョンの 1 対 1 配合物から次のようにして調製した。80 部の二酸化チタンを 9.5 部の鉄黄、9.5 部のベンガラ、0.7 部の黒色酸化鉄、および 42.3 部のタルクと共に摩砕して、顔料マスターバッチを調製した。表 V の A 相および B 相の構成要素を別個の容器内で、混合しながら 75℃ に加熱した。A 相を B 相に添加し、高剪断力ミキサーを使用して均質化した。低速攪拌の下で冷してクリーム状の保湿ファンデーションを得た。

【 0070 】

【 表 5 】

10

表 V: 水中油形ファンデーション

| A 相               | 実施例 21 | 実施例 22 |
|-------------------|--------|--------|
| 鉱油                | 9.4%   | 9.4%   |
| ミリスチン酸イソプロピル      | 4%     | 4%     |
| ステアリン酸グリセリル       | 2%     | 2%     |
| ステアリン酸            | 2.6%   | 2.6%   |
|                   |        |        |
| B 相               |        |        |
| 顔料マスターバッチ         | 14%    | 14%    |
| 脱イオン水             | 56.2%  | 56.2%  |
| 実施例 12 エマルジョンポリマー | 8%     |        |
| 実施例 10 エマルジョンポリマー |        | 4%     |
| 実施例 11 エマルジョンポリマー |        | 4%     |
| レシチン              | 2%     | 2%     |
| ケイ酸アルミニウムマグネシウム   | 0.4%   | 0.4%   |
| HEC               | 0.4%   | 0.4%   |
| トリエタノールアミン        | 1%     | 1%     |

20

30

【 0071 】

実施例 23

## マスカラの化粧品実施例

実施例 4 のエマルジョンポリマーから、次のようにして水中油形マスカラを調製した。表 40 V の A 相および B 相の構成要素を別個の容器内で、混合しながら 70℃ に加熱した。B 相を A 相に添加し、高剪断力ミキサーを使用して均質化した。冷却後、フレック、汚れおよび水抵抗性のマスカラが得られた。実施例 8 および比較例 A および B のエマルジョンポリマーからのマスカラ、ならびにエマルジョンポリマーの代わりに水を用いた対照も同様にして調製した。

【 0072 】

【 表 6 】

表 VI : 水中油形マスカラ

|                  |       |
|------------------|-------|
| <b>A 相</b>       |       |
| カルナバワックス         | 10%   |
| ミリスチン酸イソプロピル     | 6%    |
| ステアリン酸グリセリル      | 3%    |
| ステアリン酸           | 5%    |
| 黒色酸化鉄            | 10%   |
| <b>B 相</b>       |       |
| 脱イオン水            | 43.5% |
| 実施例 4 エマルジョンポリマー | 20%   |
| PVP              | 1%    |
| HEC              | 0.2%  |
| トリエタノールアミン       | 1.3%  |

10

20

## 【 0 0 7 3 】

各マスカラ調合物の一部をナイフコーターで、0.0015インチ(38 $\mu$ m)ポリエス  
テルフィルムに、乾燥塗り厚約0.002インチ(51 $\mu$ m)にコーティングした。室温  
で約24時間乾燥した後、汚れ抵抗性、粘着力、フレーク抵抗性、および耐水性について  
、コーティングを定性的に分析した。汚れ抵抗性は、指でこすって指にどの程度移行した  
かを見て判断した。粘着力は短い間指を押しつけてから離し、コーティングに対してどの  
程度強い結合が生じたかを見て判断した。フレーク抵抗性はポリエス  
テルフィルムに折り  
目を付けて、マスカラがコーティングフィルムから割れて落ちるかどうかを観察して評価  
した。耐水性は、1インチの被覆フィルムのストリップを攪拌される32℃の水浴に約2  
0分間浮遊させて、次に濡れたままのコーティングの汚れ抵抗性を評価した。この試験に  
おいて実施例 4 および 8 および比較 B は、こするとコーティングのボールを形成し、コー  
ティングの結着性がなおも良好であるが、コーティングのポリエステルへの接着は水によ  
って損なわれたことが示された。結果を下の表 V I に示す。

## 【 0 0 7 4 】

## 【 表 7 】

表 VII: マスカラ性能の定性試験

| 使用ポリマー | 移行   | 粘着力 | フレーク | 濡れ移行  |
|--------|------|-----|------|-------|
| なし     | たくさん | 低い  | いくらか | 完全    |
| 実施例 4  | なし   | 低い  | なし   | ボール形成 |
| 実施例 8  | なし   | 低い  | なし   | ボール形成 |
| 比較 A   | いくらか | 中程度 | なし   | いくらか  |
| 比較 B   | いくらか | 中程度 | なし   | ボール形成 |

10

## 【 0 0 7 5 】

実施例 4 および 8 からのデータは、これらがマスカラ用途のための望ましい特徴を全て有することを示す。ポリマーを含有しない対照サンプルは、許容できないほどに大量の移行があった。比較例 A および B もまたいくらかの移行と中程度の粘着力を示した。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
1 May 2002 (02.05.2002)

PCT

(18) International Publication Number  
WO 02/34218 A2

(51) International Patent Classification: A61K 7/06, 7/48

(71) International Application Number: PCT/US01/25883

(72) International Filing Date:  
23 September 2001 (23.09.2001)

(25) Filing Language: English

(74) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/026,468 23 October 2000 (23.10.2000) US  
09/887,731 23 June 2001 (22.06.2001) US

(73) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (USA); 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(75) Inventor: KANTNER, Steven, B.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); EVERAERTS, Albert, L.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); NGUYEN, Lang, N.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: FLORCLAK, Yen, Tong et al.; Office of International Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LI, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (BM, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CO, CI, CN, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG, TN).

Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guide to Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/34218 A2

(54) Title: ACRYLIC-BASED COPOLYMER COMPOSITIONS FOR COSMETIC AND PERSONAL CARE

(57) Abstract: A composition for nails, skin and hair in the form of an aqueous emulsion or dispersion is provided. The composition comprises: (a) at least one copolymer comprising (i) about 10 to 85 weight percent of (meth)acrylate ester of C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub> straight and/or branched chain alkyl alcohol, (ii) about 10 to 70 weight percent of (meth)acrylate ester of a saturated or unsaturated cyclic alcohol containing 6 to 20 carbon atoms; and (b) an aqueous carrier, solvent, or vehicle component. When used in nail applications, the inventive composition is not a redispersible composition.

WO 02/34218

PCT/IS91/29813

ACRYLIC-BASED COPOLYMER COMPOSITIONS FOR  
COSMETIC AND PERSONAL CARETechnical Field

The present invention relates to compositions for cosmetic and personal care, such as skin, hair, and nails. In particular, the composition is an aqueous, acrylic-based copolymer emulsion or dispersion that dries rapidly to form a flexible, non-sticky film.

Background

Polymers have been used to minimize or prevent the transfer of makeup or the wash-off of sunscreen. Generally, these polymers are hydrophobic and obtain their hydrophobicity from long chain alkenes (e.g., U.S. Patent Nos. 5,026,540; 5,171,807; 5,219,559; 5,516,508; 5,518,712; and 5,547,659) and from long chain alkyl (meth)acrylates (e.g., U.S. Patent Nos. 4,172,122 and 4,552,755). Also disclosed as having utility for the above stated purpose include silicone pressure sensitive adhesives (e.g., U.S. Patent No. 5,460,804), styrene-ethylene-propylene block copolymers (e.g., U.S. Patent No. 6,060,072), or polymers containing long chain vinyl or allyl ester comonomers (e.g., U.S. Reissue 29,871). The polymers listed thus far generally have a low glass transition temperature ( $T_g$ ) and thus can often leave skin with an undesirable sticky or tacky feel. They may also have poor cohesive strength giving a greasy feel and causing staining. Makeup or sunscreen formulated using these polymers may be difficult to apply smoothly and uniformly, due to the polymers' tackiness thus leaving a leaden skin feel. Such a feel is undesirable, particularly in lipstick.

In another approach, some skilled in the art have used high  $T_g$  polymers for cosmetic applications, e.g., in hair styling aids and in nail lacquers. In hair styling compositions, the high  $T_g$  polymers generally are glassy due to the high levels of polar monomers used. Such monomers contain acid, amide, amine, or hydroxyl functionality, as described in U.S. Patent No. 5,019,377. The high level of polar monomers in the polymer can detract the polymer's ability to provide water resistance in cosmetic and sunscreen formulations.

In yet another approach, up to 20% of hydrophobic high  $T_g$  monomers, such as isobornyl acrylate, have been used to prepare a terpolymer with polar vinyl ester and alkyl maleate half ester comonomers (e.g., EP 299,025 and WO 98/51266) to provide stability

WO 02/34218

PCT/US91/29883

during the suspension polymerization, to ensure solubility in commercial alcohol carriers, and to minimize tack.

Nail lacquers are generally applied from organic solvent and hence hydrophobic high  $T_g$  polymers, such as nitrocellulose, are commonly used. U.S. Patent No. 4,762,703 (Abrutyn) discloses an anhydrous nail lacquer composition containing 10 to 40% by weight of a copolymer which is the reaction product of 5 to 30% by weight of diacetone acrylamide with 60 to 95% by weight of (meth)acrylate esters of (a) 5 to 48% straight chain alcohols, (b) 5 to 60% cyclic alcohols, (c) 1 to 25% higher alkyl alcohols, and (d) 1 to 30% alkoxy or aryloxy alkyl alcohols. The use of an aqueous carrier, solvent or vehicle component is not disclosed, nor is the use of these materials in cosmetic and sunscreen compositions for skin and hair.

U.S. Patent No. 5,662,892 (Bolich, Jr. *et al.*) discloses personal care compositions, in particular hair care compositions containing hydrophobic, linear, random copolymers and a hydrophobic, volatile, branched hydrocarbon solvent for the copolymer. The linear copolymers are formed from the random copolymerization of A monomer units and B monomer units. The A monomer units are one or more hydrophobic monomer units that would form a homopolymer having a  $T_g$  of at least 90° C. The B monomer units are one or more hydrophobic monomers that would form a homopolymer having a  $T_g$  of less than about 25° C. The copolymers, when dried to form a film, have a  $T_g$  of at least about 30° C, and tend to have low stickiness and provide good style hold. The linear copolymer is soluble in the branched chain hydrocarbon solvent. But, the hydrocarbon solvent is insoluble in aqueous carriers of the composition. Upon drying, the preferred hydrocarbon solvents help to obtain a smoother polymer film. Other advantages of using the hydrocarbon solvent were discussed. See column 7, lines 10 to 25.

While the technology discussed thus far may be useful for cosmetic applications, other compositions are sought.

#### Summary

The present invention provides for new compositions for cosmetic and personal care applications, where compositions contain non-sticky hydrophobic polymers in an aqueous carrier, solvent or vehicle. Advantageously, such compositions can be used for skin, hair, and nails. The compositions provide improved resistance against abrasion,

WO 02/34218

PCT/US91/28893

transfer, water, perspiration, and humidity while having excellent gloss, feel, and self adhesion.

In brief summary, in one aspect, the inventive composition is in the form of an aqueous emulsion or dispersion, the composition comprising: (a) at least one copolymer comprising (i) about 10 to 85 weight percent of (meth)acrylate ester of C<sub>4</sub> to C<sub>12</sub> straight and/or branched chain alkyl alcohol, (conveniently labeled as a first monomer), (ii) from about 10 to 70 weight percent of (meth)acrylate ester of a saturated or unsaturated cyclic alcohol containing 6 to 20 carbon atoms (conveniently labeled as a second monomer), and (b) an aqueous carrier, solvent, or vehicle component and when the composition is used in hair applications, it is not a reshapable composition. Blends of two or more disclosed copolymers are also useful. Optionally, the copolymer can have up to about 20 weight percent of a hydrophilic monomer (conveniently labeled as a third monomer). The weight percentages of the first, second, and, if used, third monomers, are based on the total weight of the monomers used.

The term "(meth)acrylate" is used to mean both acrylate and methacrylate. The term "dispersion" means generally a two phase system where one phase contains discrete particles distributed throughout a bulk substance, the particles being the disperse or internal phase, and the bulk substance the continuous or external phase. In this invention, the continuous phase is the aqueous phase and at least a portion of the polymer exists as the discrete particle. Dispersions are possible through the use of certain components that are insoluble in the water system. By "dispersion," it is also meant that not necessarily the entire polymer needs to be water insoluble; some of the polymer can be soluble in the water mixture. It is desirable that the dispersion remains stable under ambient conditions. Preferred dispersions are stable at room temperature for more than 30 days, preferably more than 90 days, more preferably for more than 180 days, and most preferably for more than 360 days. The term "blend" is used to mean a mixture of two or more polymers that differ in the ratio of monomer components, the chemical structure of the monomer components, the monomer sequence distribution, and/or the polymer's molecular weight distribution.

Some inventive compositions, in film form, possess "self adhesion" properties because they preferentially adhere to themselves or a chemically similar material under pressure or force without the need for significantly elevated temperatures (e.g., without the

WO 02/34718

PCT/US91/25883

need for temperatures above about 50° C). Preferred compositions of the invention exhibit self adhesion properties immediately upon contact to itself at room temperature (about 20° to 50° C). As used in the previous sentence, the term "immediately" means less than a few minutes, e.g., about five minutes, preferably less than one minute, more preferably less than 30 seconds, depending on the application.

An advantage of the inventive composition is its ability to form hydrophobic films making it useful in cosmetic and personal care applications. Such applications require some amount of water resistance, transfer resistance, or substantivity to skin, nails or hair. Illustrative cosmetic applications include, e.g., mascara, foundation, rouge, face powder, eyeliner, eyeshadow, nail polish, and lipstick, i.e., color cosmetics. Illustrative personal care applications include, e.g., hair care products, insect repellent, skin moisturizer, skin cream, body lotion, body spray, and sunscreen. In one cosmetic or personal care embodiment, the composition comprises less than 50 weight percent of the copolymer, based on the total composition weight.

When the inventive composition is used in hair care products, such as shampoos, conditioners, gels, mousses, and the like, the dispersion can provide faster drying. It can be used alone as a hair styling agent or used at low levels in combination with other hair styling resins to improve their humidity resistance. The hair care products, as described herein, are not "reshapable" hair styling compositions. "Reshapable" hair styling composition means a composition that can be restored or modified without new material or heat being applied. For example, in order to restore or modify the hairstyle in case of "drooping" or loss of setting (dishevelment), no new materials, such as water or any form of fixing agent, or heat are required. The composition can be long lasting, such as 10 to 24 hours, giving rise to a durable styling effect.

#### Detailed Description of the Invention

As described above, in one aspect, the inventive composition contains an aqueous carrier, solvent or vehicle and at least one copolymer having a first monomer, a second monomer, and optionally a third monomer. The amount and nature of each component is chosen such that, upon drying, the inventive composition forms a flexible, non-sticky film having good cohesive strength. In some embodiments, the composition also possesses self-adhesion. Each of the components constituting the composition is discussed in detail



WO 02/34218

PCT/US91/29893

below. As used herein, "copolymers" can be produced from a single monomer or a single homopolymer, from two or more monomers or from a polymer and one or more monomers.

#### 5 First Monomer

The first monomer is hydrophobic in nature. It constitutes from about 10 to 85 weight percent of the total amount of monomer used. The first monomer is a (meth)acrylate ester of C<sub>4</sub> to C<sub>18</sub> straight and/or branched chain alkyl alcohol. Preferred first monomers include, e.g., isooctyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl acrylate, t-butyl (meth)acrylate, 2-methylbutyl acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, isooctyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, octadecyl (meth)acrylate, and mixtures thereof. Particularly preferred first monomers include 2-ethylhexyl acrylate, n-butyl acrylate, isooctyl acrylate, 2-methylbutyl acrylate, and mixtures thereof.

#### 15 Second Monomer

The second monomer is also hydrophobic in nature and, generally speaking, has a higher T<sub>g</sub> than the first monomer. The second monomer constitutes from about 10 to 70 weight percent of the total amount of monomer used. It is a (meth)acrylate ester of a saturated or unsaturated cyclic alcohol containing 6 to 20 carbon atoms. Preferred second monomers include, e.g., monofunctional acrylate or methacrylate esters of (1) bridged cycloalkyl alcohols having at least six carbon atoms and (2) aromatic alcohols. The cycloalkyl and aromatic groups may be substituted by C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl, halogen, cyano groups and the like. Particularly preferred second monomers include bicyclo[2.2.1]heptyl (meth)acrylate; adamantyl (meth)acrylate; 3,5-dimethyladamantyl (meth)acrylate; isbornyl (meth)acrylate; tolyl (meth)acrylate; phenyl (meth)acrylate; t-butylphenyl (meth)acrylate; 2-naphthyl (meth)acrylate; benzyl methacrylate; cyclohexyl methacrylate; menthyl methacrylate; 3,3,5-trimethylcyclohexyl methacrylate; dicyclopentenyl (meth)acrylate; 2-(dicyclopentenyl)oxyethyl (meth)acrylate; and mixtures thereof.

30

WO 02/24218

PCT/US91/29893

Optional Third Monomer

In some embodiments of the invention, the copolymer further contains a third monomer, which constitutes up to about 20 weight percent of the total amount of monomer used. The third monomer is a hydrophilic monomer. Incorporation of hydrophilic monomer can improve adhesion, allow for removal with soap or shampoo, and provide stabilization to allow dispersion of the polymer into water. Removability is typically desired in hair care applications, such as shampoos but not in applications where long-lasting effect is desired, such as sunscreens, mascara, and lipstick.

The hydrophilic monomers suitable for use in this invention are those having hydroxyl, ether, amide, amine, and carboxylic, sulfonic or phosphonic acid functionality. Representative examples include (meth)acrylamide; 2-ethoxyethyl (meth)acrylate; mono (meth)acrylates of polyethylene glycol monoethers; N-vinyl-2-pyrrolidone; N-vinyl formamide; N-vinyl acetamide; 2-hydroxyethyl (meth)acrylate; hydroxypropyl acrylate; vinyl pyridine; N,N-diethylaminoethyl methacrylate; N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate; N-t-butylaminoethyl acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, vinyl benzoic acid, 2-carboxyethyl acrylate, 2-sulfoethyl (meth)acrylate, and 4-vinyl phenyl phosphonic acid. Preferred hydrophilic monomers are acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof. The amount of hydrophilic monomer preferably does not exceed about 20%, more preferably about 10% of the total weight of all monomers, such that excessive hydrophilicity is avoided. Those skilled in the art, however, will recognize that a monomer such as 2-ethoxyethyl methacrylate is less hydrophilic than a monomer such as acrylic acid and hence can be used in higher amount without imparting excessive hydrophilicity.

The copolymer may include other monomers to improve performance, reduce cost, or for other purposes, provided that such monomers are used in an amount that does not render the composition hydrophilic or tacky. Examples of such other monomers include vinyl esters, vinyl chloride, vinylidene chloride, styrene, (meth)acrylate esters of C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> alkyl alcohols, macromolecular monomers such as monoacrylic functional polystyrene and polydimethylsiloxane, and the like.

30

WO 02/04218

PCT/US91/29883

### Blends

The inventive composition can comprise a blend of two or more copolymers. Among other techniques, these blends can be formed (1) by mixing two or more aqueous dispersions or emulsions or (2) in a multistage, sequential polymerization process where a second polymer is generated in the presence of a first polymer. Blending provides another option allowing modification of the final properties. For example, a blend of a given copolymer composition having a low molecular weight distribution with the same copolymer composition having a higher molecular weight distribution can give a dispersion or emulsion with improved film forming characteristics while maintaining good cohesion in the final film.

### Aqueous Carrier

The inventive composition takes the form of an emulsion or dispersion in an aqueous carrier. The carriers include water, water miscible solvents, such as lower alcohols, e.g., C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> branched or straight chain aliphatic alcohol, and combinations thereof. The preferred water miscible solvents are ethanol, n-propanol, and 2-propanol (IPA). Preferably the solvent to water ratio, when solvent is used, is 20:80 to 90:10 weight/weight, and more preferably the ratio is 30:70 to 85:15. In general, higher water miscible solvent amounts will result in a composition that exhibits faster dry times.

The solvent system may also comprise additional solvents. For example, other rapid evaporating solvents may be used, such as hexamethyldisiloxane (HMDS); cyclic silicones (D<sub>4</sub> and D<sub>5</sub>); C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> alkanes including isoparaffins such as Permethyl 97A and Isopar C; acetone; hydrofluoroethers (HFEs) and the like. Certain HFEs, such as HFE 7100, have the added benefit in certain applications. When it is added to hydro-alcohol mixtures in levels above about 15 to 25% by weight, the composition becomes non-flammable.

### Cosmetic Compositions

The inventive emulsion or dispersion is useful by itself for cosmetic purposes without addition of other materials, for instance as a hair fixative, skin barrier, or clear nail polish. It can also be formulated with other ingredients known to the cosmetic industry to give cosmetic compositions containing an aqueous component. Such ingredients include

WO 02/34218

PCT/JP99/29833

emollients, humectants, other film forming polymers, propellants, pigments, dyes, buffers, organic and inorganic suspending and thickening agents, waxes, surfactants and cosurfactants, plasticizers, preservatives, flavoring agents, perfumes, and active ingredients including sunscreen agents, insect repellents, vitamins, herbal extracts, antiperspirant and deodorant agents, skin or hair bleaching or coloring agents, depilating agents, antifungal and antimicrobial agents, antidiarruff and antiacne agents, astringents, and corn, callus, and wart removers.

#### Methods of Making the Copolymer

10 The inventive copolymers of the present invention may be prepared using emulsion polymerization, solution polymerization followed by an inversion step, and suspension polymerization. The methods use initiators that, through various techniques, are decomposed to form free radicals. Once in their radical form, the initiators react with the monomers starting the polymerization process. The initiators are often called "free radical  
15 initiators." Various decomposition methods of the initiators are discussed first, followed by a description of the emulsion, solution, and suspension polymerization methods.

The initiator can be decomposed homolytically to form free radicals. Homolytic decomposition of the initiator can be induced by using heat energy (thermolysis), using light energy (photolysis), or using appropriate catalysts. Light energy can be supplied by  
20 means of visible or ultraviolet sources, including low intensity fluorescent black light lamps, medium pressure mercury arc lamps, and germicidal mercury lamps.

Catalyst induced homolytic decomposition of the initiator typically involves an electron transfer mechanism resulting in a reduction-oxidation (redox) reaction. This redox method of initiation is described in Elias, Chapter 20 (detailed below). Initiators  
25 such as persulfates, peroxides, and hydroperoxides are more susceptible to this type of decomposition. Useful catalysts include, but are not limited to, (1) amines, (2) metal ions used in combination with peroxide or hydroperoxide initiators, and (3) bisulfite or mercapto-based compounds used in combination with persulfate initiators.

Presently, preferred methods of initiation comprise thermolysis or catalysis.  
30 Thermolysis has an additional advantage in that it provides ease of control of the reaction rate and exotherm.

WO 02/34218

PCT/US91/25993

Useful initiators are described in Chapters 20 & 21 *Macromolecules*, Vol. 2, 2nd Ed., H. G. Elias, Plenum Press, 1984, New York. Useful thermal initiators include, but are not limited to, the following: (1) azo compounds such as 2,2-azo-bis-(isobutyronitrile), dimethyl 2,2'-azo-bis-isobutyrate, azo-bis-(diphenyl methane), 4,4'-azo-bis-(4-cyanopentanoic acid); (2) peroxides such as benzoyl peroxide, cumyl peroxide, tert-butyl peroxide, cyclohexanone peroxide, glutaric acid peroxide, lauroyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide; (3) hydrogen peroxide and hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide and cumene hydroperoxide; (4) peracids such as peracetic acid and perbenzoic acid; potassium persulfate; ammonium persulfate; and (5) peresters such as diisopropyl percarbonate.

Useful photochemical initiators include but are not limited to benzoin ethers such as diethoxyacetophenone, oximino-ketones, acylphosphine oxides, diaryl ketones such as benzophenone and 2-isopropyl thioxanthone, benzil and quinone derivatives, and 3-ketocoumarins as described by S. P. Pappas, *J. Rad. Cur.*, July 1987, p.6.

#### Emulsion polymerization

The copolymers of the present invention can be made by emulsion polymerization. In general, it is a process where the monomers are dispersed in a continuous phase (typically water) with the aid of an emulsifier and polymerized with the free-radical initiators described above. Other components that are often used in this process include stabilizers (e.g., copolymerizable surfactants), chain transfer agents for minimizing and/or controlling the polymer molecular weight, and catalysts. The product of this type of polymerization is typically a colloidal dispersion of the polymer particles, often referred to as "latex." In one preferred emulsion polymerization process, a redox chemistry catalyst, such as sodium metabisulfite, used in combination with potassium persulfate initiator and ferrous sulfate heptahydrate, is used to start the polymerization at or near room temperature. Typically, the copolymer particle size is less than one micrometer, preferably less than 0.5 micrometer.

Emulsion polymerization can be carried out in several different processes. For example, in a batch process the components are charged into the reactor at or near the beginning. In a semi-continuous process, a portion of the monomer composition is initially polymerized to form a "seed" and the remaining monomer composition is metered

WO 02/34218

PCT/US99/29893

in and reacted over an extended time. In one exemplary multistage process, a seed polymer of one monomer composition (or one molecular weight distribution) is used to nucleate the polymerization of a second monomer composition (or the same composition with a different molecular weight distribution) forming a heterogeneous polymer particle.

5 These emulsion polymerization techniques are well known by those skilled in the art and are widely used in industry.

#### Solution polymerization and inversion

The copolymers of the present invention can be made by solution polymerization  
10 followed by an inversion step. In one illustrative solution polymerization method, the monomers and suitable inert solvents are charged into a reaction vessel. The monomers and the resultant copolymers are soluble in the solvent. After the monomers are charged, an initiator, preferably a thermal free radical initiator is added. The vessel is purged with nitrogen to create an inert atmosphere. The reaction is allowed to proceed, typically using  
15 elevated temperatures, to achieve a desired conversion of the monomers to the copolymer. In solution polymerization, preferably the initiator used comprises a thermally decomposed azo or peroxide compound for reasons of solubility and control of the reaction rate.

Suitable solvents for solution polymerizations include but are not limited to (1)  
20 esters such as ethyl acetate and butyl acetate; (2) ketones such as methyl ethyl ketone and acetone; (3) alcohols such as methanol and ethanol; (4) aliphatic and aromatic hydrocarbons; and mixtures of one or more of these. The solvent, however, may be any substance which is liquid in a temperature range of about -10° C. to 50° C., does not interfere with the energy source or catalyst used to dissociate the initiator to form free  
25 radicals, is inert to the reactants and product, and will not otherwise adversely affect the reaction. The amount of solvent, when used, is generally about 30 to 80 percent by weight based on the total weight of the reactants and solvent. Preferably, the amount of solvent ranges from about 40% to 65% by weight, based upon the total weight of the reactants and solvent, to yield fast reaction times.

30 Copolymers prepared by solution polymerization can be inverted to yield dispersions of small average particle size, typically less than about one micrometer, preferably less than about 0.5 micrometer. Inversion of copolymers can occur in aqueous

WO 02/34218

PCT/US91/29833

carrier or aqueous solvent provided that (1) they contain ionic functionality or (2) they contain acidic or basic functionality, which on neutralization yields ionic functionality.

Copolymers containing acidic functionality are obtained by copolymerizing acidic monomers. Suitable acidic monomers include those containing carboxylic acid functionality such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, etc.; those containing sulfonic acid functionality such as 2-sulfoethyl methacrylate; and those containing phosphonic acid functionality. Preferred acidic monomers include acrylic acid and methacrylic acid.

Copolymers containing basic functionality are obtained by copolymerizing basic monomers. Suitable basic monomers include those containing amine functionality such as vinyl pyridine; N,N-diethylaminoethyl (meth)acrylate; N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate; and N-t-butylaminoethyl acrylate. Preferred basic monomers include N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate.

In order to achieve water compatibility or dispersibility, a certain minimum ionic content in the copolymer is required. The exact amount varies with the particular polymer formulation, the molecular weight of the copolymer, and other features of the individual copolymer. However, the addition of ionic groups, while increasing water miscibility, can negatively affect polymer properties, in particular the water, perspiration, and humidity resistance that the copolymer imparts to cosmetic formulations. It is therefore preferred that the ionic content either be kept to the minimum amount required to yield stable aqueous dispersions while maintaining other desirable properties, or that the ionic content introduced to achieve water dispersibility be non-permanent in nature. As described below, this non-permanent feature is achieved by using a volatile, weak acid or base in the neutralization technique, thereby allowing the polymer to revert to its original state on coating and drying. Generally a minimum of about 2% by weight of ionic content will yield a stable dispersion. The amount of the ionic group includes only the simplest of constructions, i.e., the monomer from which the ionic group is derived plus the base or acid used to neutralize it, as the molecular weight of the ion. Preferred copolymers contain about 4% ionic content. Copolymers with permanent ionic content of over about 15% are too hydrophilic for use in most hair and skin applications.

Preferably the copolymer is prepared in a water-miscible solvent which has a boiling point below 100° C. such as acetone or methyl ethyl ketone. Alternatively, a non-

WO 02/34218

PCT/US91/29883

water-miscible polymerization solvent such as ethyl acetate may be used. The non-water-miscible polymerization solvent may be removed from the copolymer by using a rotary evaporator. The resulting copolymer can then be dissolved in a water-miscible solvent such as those described above or mixtures including isopropanol, methanol, ethanol, and tetrahydrofuran.

- 3 The resulting solutions are added with stirring to an aqueous solution of a base, (in the case of copolymers containing acidic functionality), or an acid (in the case of copolymers containing basic functionality). Alternatively, the base or acid can be added to the polymer solution prior to adding water or adding to water. Suitable bases include (1) ammonia and organic amines, such as aminomethyl propanol, triethyl amine, triethanol amine, methyl amine, morpholine, and (2) metal hydroxides, oxides, and carbonates, etc. Suitable acids include (1) carboxylic acids such as acetic acid, and (2) mineral acids, such as HCl. In the case of a volatile weak base (e.g., ammonia) or acid (e.g., acetic acid), the ionic group formed (an ammonium carboxylate) is non-permanent in nature. For example, 15 for an acrylic acid containing polymer neutralized with aqueous ammonia, the polymer remains as the ammonium acrylate derivative when dispersed in water, but is thought to revert to its original free acid state as the coating dries on the surface. This is because there is an equilibrium between the neutralized and free acid which is shifted towards the free acid as the ammonia is driven off on drying. Acid or base at less than an equivalent is preferably used, more preferably at slightly less than an equivalent, to ensure near neutral pH and thus providing the lowest potential for skin irritation.

#### Suspension Polymerization

- The copolymers of the present invention can be made by a suspension 25 polymerization method in the absence of surfactants. Instead, colloidal silica in combination with a promoter is used as the stabilizer. Using this process, surfactant-free copolymers can be obtained with a relatively narrow particle size distribution. The preferred method involves making a monomer premix comprising the first, second, and optionally third monomer. The premix is combined with a water phase, preferably 30 deionized water, containing colloidal silica, and a promoter. Amphiphilic polymers represent one class of useful promoters.



WO 02/34218

PCT/US91/29833

The pH of the mixture is adjusted so as to be in the range of 3 to 11, preferably in the range of 4 to 6, without coagulation of the particles. For certain monomers, the initial pH of the mixture can be as low as about 2.5. This pH is low enough for the colloidal silica to stabilize the monomer droplet, but the final product may contain a small amount of coagulum. Similar observation can be made at very high pH. It has been observed that when the mixture is treated with ammonia or hydrochloric acid to about pH 4 to 6, the reaction is more stable and the final product is basically free of coagulum.

The mixture is exposed to high shear, such as that capable in a Waring<sup>TM</sup> blender, to break the monomer droplets down to a diameter size of 1 micrometer or less. The shearing action is then reduced to a lower agitation (or temporarily stopped) to allow for the partial coalescence of the small droplets and formation of a suspension. Initiator is added. The silica-promoter mixture stabilizes the droplets and limits their coalescence yielding very uniform, and sometimes nearly monodisperse particles. The suspension polymerization is completed under moderate agitation and a stable, aqueous dispersion of acrylic particles is obtained.

The above described suspension polymerization has several advantages. For example, the method yields a copolymer with a narrow distribution of mean particle size and limited coalescence. When coalescence is present, the particles tend to migrate towards one another and can form large masses. Coalescence hampers the handling and transportation of the particles and thus is undesirable. The particles are sterically stabilized by the colloidal silica.

Also, the method allows for copolymers that withstand freezing temperatures, allowing them to be redispersed after thawing. It has been discovered that the copolymer is stable, i.e., does not coalesce when the same volume of alcohol (methanol or isopropanol) and water is used in the dispersion.

#### Examples

The following examples further illustrate various specific features, advantages, and other details of the invention. The particular materials and amounts recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed in a manner that would unduly limit the scope of this invention. Percentages given are by weight, unless otherwise specified.

WO 02/04218

PCT/US91/29883

#### Test Methods

Test methods used to evaluate flexibility (or brittleness) and stickiness (or tack) of coatings prepared from the materials described below are industry standard tests as further described below.

#### Flexibility

The flexibility of each coating was assessed using ASTM D 4338-97, "Standard Test Method for Flexibility Determination of Supported Adhesive Films by Mandrel Bend." The coated polyester was folded with adhesive side out over a 0.125 inch (3.2 mm) rod and the development of cracks, fracture, or crazing noted as a failure.

#### Tack

The tack of each coating was assessed using ASTM D 2979-95, "Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine." A Polyken Probe Tack Series 400 Tester was used with a dwell time of one second, a contact and removal speed of one centimeter per second, and a annular ring weighing 19.8 grams. The 5 millimeter stainless steel probe was cleaned with isopropanol between samples and five replicates were run on each coating and averaged to give the results reported in Table II. Materials useful in formulating cosmetic compositions have a tack value of less than 50 grams, preferably less than 30 grams, most preferably equal to 0 grams. Useful materials will also possess high enough cohesive strength so that they do not cohesively fail, thereby transferring residue to the probe.

#### Glass Transition Temperature

The glass transition temperature ( $T_g$ ) of each polymer was assessed using a Perkin-Elmer Model DSC 7 differential scanning calorimeter. Samples were dried in aluminum tins at 105° C for 30 minutes. Samples, ranging from six to ten milligrams, were scanned heating from -70° C to 150° C at 20° C/minute. After holding at 150° C for 1 minute, the sample was cooled to -70° C at 40° C/minute, then scanned a second time to 150° C at 20° C/minute. The extrapolated midpoint of the inflection in this second heat is reported as the  $T_g$ .

WO 02/34218

PCT/US91/29833

Preparation of Coatings

Coatings of the examples were prepared on 0.0015 inch (38 micrometer,  $\mu\text{m}$ ) thick polyester film using a knife coater yielding 0.0015 inch (38  $\mu\text{m}$ ) thick coatings after drying for 10 minutes at 70° C in a forced air oven. These coatings were conditioned for 24 hours at 22° C and 50% relative humidity prior to testing.

Examples 1 to 8, Comparative Examples A to D

Copolymers made by batch emulsion polymerization

Into a one liter Mortonized split resin flask was charged 100 grams of monomers (detailed in Table I below, all monomer amounts listed in grams), 80 milligrams of carbon tetrabromide, 124.7 grams of deionized water, 200 milligrams of potassium persulfate, 64 milligrams of sodium metabisulfite, 1 gram of sodium dodecyl benzene sulfonate, and 2.5 grams of Mazon SAM 211 alkylene polyalkoxy ammonium sulfate copolymerizable surfactant (available from PPG Industries, Pittsburgh, PA). The head was placed on the flask and a thermocouple, nitrogen inlet, and mechanical stirrer attached. The headspace was swept with nitrogen at 1 liter per minute while heating the contents with infra red lamps to about 30° C and stirring at 250 rpm. About 1 gram of a solution of 28 milligrams ferrous sulfate heptahydrate in 50 grams deionized water was charged, the flask sealed, and a vacuum pulled on the flask three times, breaking it each time with nitrogen. After 15 or 20 minutes an exotherm is noted which peaks 20 to 25 minutes later at 55° to 65° C. Reactor temperature is increased to about 75° C and held for one hour, and then the resulting latex was filtered through doubled over cheesecloth into a jar. In all cases moderate levels of coagulum were noted around the thermocouple and stirring paddle.

Comparative Example E

An acrylate terpolymer such as the ones disclosed in U.S. Patent Nos. 4,172,122 and 4,552,755 is made as follows.

Into a one liter bottle was charged 280 grams of ethyl acrylate, 94.6 grams of isooctyl acrylate, 110 grams of stearyl methacrylate, 15.4 g of acrylic acid, and 0.77 grams of 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), sold by E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, as Vazo<sup>TM</sup> 67. The resulting solution was purged for about 5 minutes

WO 02/04718

PCT/JP99/29833

with nitrogen at 5 liters per minute, sealed, and tumbled in a water bath at about 60° C for about 63 hours. A hazy, moderately thick solution resulted.

#### Comparative Example F

- 5 A 40% solids solution of GANEX V216 (available from ISP, and believed to be a N-vinyl pyrrolidone/hexadecene copolymer) was prepared by dissolving about 4 grams of GANEX V216 in about 6 grams of ethyl acetate with gentle heating.

Table 1: Monomer Charges Used for Emulsion Polymerization

| Example       | 2-EHA | IBOA | AA | MAA | T <sub>g</sub> (°C) | Tack (g) | Flexibility |
|---------------|-------|------|----|-----|---------------------|----------|-------------|
| Comparative A | 70    | 25   | 0  | 5   | -39                 | 59       | pass        |
| Comparative B | 60    | 35   | 5  | 0   | -26                 | 383      | pass        |
| Comparative C | 55    | 40   | 5  | 0   | -19                 | 274      | pass        |
| Comparative D | 25    | 70   | 0  | 5   | 39                  | 0        | fail        |
| Comparative E | NA    | NA   | NA | NA  | NA                  | 316      | pass        |
| Comparative F | NA    | NA   | NA | NA  | NA                  | NA       | pass        |
| 1             | 60    | 35   | 0  | 5   | -26                 | 0        | pass        |
| 2             | 55    | 40   | 0  | 5   | -19                 | 0        | pass        |
| 3             | 50    | 45   | 5  | 0   | -13                 | 29       | pass        |
| 4             | 50    | 45   | 0  | 5   | -9                  | 0        | pass        |
| 5             | 50    | 40   | 0  | 10  | -13                 | 0        | pass        |
| 6             | 45    | 50   | 5  | 0   | -4                  | 0        | pass        |
| 7             | 45    | 50   | 0  | 5   | -3                  | 0        | pass        |
| 8             | 35    | 60   | 0  | 5   | 15                  | 0        | pass        |

- 10 2-EHA = 2-ethylhexyl acrylate  
 IBOA = isobornyl acrylate  
 AA = acrylic acid  
 MAA = methacrylic acid  
 NA = not applicable

15

As the data in Table 1 shows, Comparative Examples A, B, C, and E had unacceptably high tack values even though they passed the flexibility test. Comparative Example D failed the flexibility test because it cracked and flaked off the polyester film. Useful compositions possess high enough cohesive strength to pass tack testing and not transfer residue to the test probe. Comparative Example F had too low a cohesive strength. The T<sub>g</sub> was not a necessary requirement for determining tack, i.e., T<sub>g</sub> was not a good indicator of whether a sample passed the tack test. But, to pass the mandrel test, the T<sub>g</sub> should be below about 35° C.

20

WO 02/34218

PCT/US99/29883

Example 9

Tetrapolymer made by semi-continuous emulsion polymerization

A solution of 1.0 grams carbon tetrabromide was prepared in a mixture of 275  
grams 2-EHA, 200 grams IBOA, 12.5 grams MAA and 12.5 grams AA yielding 500  
grams of a monomer solution containing 55/40/2.5/2.5 parts 2-EHA/IBOA/MAA/AA. Of  
the total monomer solution, 50 grams was charged into a two-liter split resin flask along  
with 390 grams of deionized water and 0.5 gram of sodium dodecyl benzene sulfonate.  
The head was placed on the flask and a thermocouple, nitrogen inlet, and mechanical  
stirrer attached. The contents were heated with infrared lamps to about 60° C while  
stirring at 350 rpm. A solution of 1.25 grams potassium persulfate in 20 grams deionized  
water was charged, the flask sealed, and a vacuum pulled on the flask four times, breaking  
it each time with nitrogen. The flask was held at 60° C for 20 minutes, then heated to  
80° C over 10 minutes to yield a seed polymer. A pre-emulsion of the remaining 450  
grams of the monomer solution was prepared by charging a solution of 4.5 grams of  
sodium dodecyl benzene sulfonate in 201 grams of deionized water to it and stirring under  
nitrogen. This pre-emulsion was added dropwise to the two liter split resin flask  
containing the seed polymer at a rate of 6 grams per minute. The addition took almost 2  
hours. After the addition, the stirring rate was reduced to 200 rpm and the reaction held at  
80° C for two hours, then the resulting latex was filtered through doubled over cheesecloth  
into a jar. Low levels of coagulum were noted around the thermocouple and stirring  
paddle.

Examples 10 and 11

Tetrapolymers made by semi-continuous emulsion polymerization

Using the procedure of Example 9, monomer solutions of either 300 grams 2-EHA,  
175 grams IBOA, 25 grams MAA, and 1 gram carbon tetrabromide (Example 10) or 250  
grams 2-EHA, 225 grams IBOA, 25 grams AA, and 1 gram carbon tetrabromide (Example  
11) were polymerized. The monomer solution of Example 10 contained 60/35/5 parts  
2-EHA/IBOA/MAA. The monomer solution of Example 11 contained 50/45/5 parts  
2-EHA/IBOA/AA.

WO 02/34218

PCT/US91/29883

**Example 12**

Heterogeneous copolymer made by sequential emulsion polymerization

A first monomer solution of 0.5 grams carbon tetrabromide was prepared in a mixture of 150 grams 2-EHA, 87.5 grams IBOA, and 12.5 grams MAA. Of the first monomer solution, 50 grams was charged into a two-liter split resin flask along with 390 grams of deionized water and 0.5 gram of sodium dodecyl benzene sulfonate. The head was placed on the flask and a thermocouple, nitrogen inlet, and mechanical stirrer attached. The contents were heated with infrared lamps to about 60° C while stirring at 350 rpm. A solution of 1.36 grams potassium persulfate in 20 grams deionized water was charged, the flask sealed, and a vacuum pulled on the flask four times, breaking it each time with nitrogen. The flask was held at 60° C for 20 minutes, then heated to 80° C over 10 minutes. Of the remaining amount of the first monomer solution, a pre-emulsion was prepared by charging a solution of 2 grams of sodium dodecyl benzene sulfonate in 80 grams of deionized water to the first monomer solution and stirring under nitrogen. This pre-emulsion was added dropwise to the two-liter flask at a rate of 6 grams per minute, the addition taking one hour. After the addition the reaction held at 80° C for thirty minutes.

A second pre-emulsion was prepared by adding a solution of 2.5 grams of sodium dodecyl benzene sulfonate in 121 grams of deionized water to a solution of 0.5 grams carbon tetrabromide in a mixture of 125 grams 2-EHA, 112.5 grams IBOA, and 12.5 grams AA and stirring under nitrogen. This second pre-emulsion was charged dropwise to the two liter flask over the course of 1.5 hours. After the addition, the stirring rate was reduced to 200 rpm and the reaction held at 80° C for two hours, then the resulting latex was filtered through doubled over cheesecloth into a jar. Low levels of coagulum were noted as a scum floating at the top of the reactor.

**Examples 13 to 16**

Copolymers made by solution polymerization and inversion in water

Into a 120 milliliter glass bottle was charged 24 grams of monomers (detailed in Table II below, all monomer amounts listed in grams), 120 milligrams of carbon tetrabromide, 36 grams of methylethyl ketone, and 72 milligrams of azobis(isobutyronitrile). The contents of the bottle were swept with nitrogen at about 1 liter per minute for two minutes, then the bottle was capped and tumbled in a water bath

WO 02/34218

PCT/US91/28893

for 24 hours at about 55° C yielding a moderate viscosity solution. 15 grams (containing 6 grams of polymer or 8.3 milliequivalents of carboxylic acid) of the resulting solution was charged into a 250 milliliter round bottom flask containing a solution of 0.67 grams (7.5 milliequivalents, 90% neutralization) of 2-amino-2-methyl-1-propanol in 14 grams of deionized water with moderate agitation. The solvent was removed from the resulting dispersion by a rotary evaporator set at about 63° C at a reduced pressure of 40 kilopascals yielding a milky white dispersion. The resulting dispersions were coated as described above.

10 Table II: Monomer Charges Used for Solution Polymerization and Inversion

| Example       | 2-EHA | IBOA | CHXMA | AA  | T <sub>g</sub> (°C) | Tack (g) | Flexibility |
|---------------|-------|------|-------|-----|---------------------|----------|-------------|
| 13            | 12.6  | 9.0  | 0     | 2.4 | -6                  | 0        | Pass        |
| 14            | 11.4  | 10.2 | 0     | 2.4 | -6                  | 0        | Pass        |
| 15            | 10.8  | 0    | 10.8  | 2.4 | 19                  | 0        | Pass        |
| 16            | 8.4   | 0    | 13.2  | 2.4 | 33                  | 0        | Pass        |
| Comparative G | 6.0   | 0    | 15.6  | 2.4 | 47                  | 0        | Fail        |

CHXMA = cyclohexyl methacrylate

Example 17 to 19, Concursive Example H

Copolymers made by suspension polymerization

15 In a one liter Mortonized split resin flask was charged 240 grams of a monomer mixture (detailed in Table III, all monomer amounts listed in grams). Added to the flask was 6.9 grams Ludox™ 50 (50% by wt colloidal silica in water, available from Aldrich, Milwaukee, WI), 360 grams deionized water, 0.42 grams adipic acid/diethanol amine condensate (a 50% solids used as a promoter, prepared according to the procedure disclosed in U.S. Patent No. 5,238,736), and 0.08 grams potassium dichromate. The head was placed on the flask and a thermocouple, nitrogen inlet, and mechanical stirrer attached. The entire content inside the flask is mixed. The pH is measured and adjusted by adding ammonium hydroxide to a pH between 4 and 5. The mixture was then transferred to a Waring™ blender and exposed to high shear (about 22,000 rpm) for six minutes total, using shear for about two minutes at a time to avoid overheating the mixture.

25 The mixture was then returned to the Mortonized flask and 0.36 grams of Vazo™ 64 (azo-bis(isobutyronitrile) initiator, available from E.I. du Pont de Nemours & Co.,

WO 02/34218

PCT/US01/29883

Wilmington, DE) was added. A nitrogen purge was started and the mixture is agitated gently for several minutes to let the initiator dissolve. The agitation speed is adjusted to about 300 rpm and the temperature was set at about 60° C. The reaction started within minutes and was allowed to exotherm. After exotherming, the temperature was maintained at about 60° C for about four hours.

Table III: Monomer Charges Used for Suspension Polymerization

| Example       | Parts   | 2-EHA | IBOA | MAA | T <sub>g</sub> (°C) | Tack (g) | Flexibility |
|---------------|---------|-------|------|-----|---------------------|----------|-------------|
| Comparative H | 70/25/5 | 168   | 60   | 12  | -41                 | 135      | Pass        |
| 17            | 50/45/5 | 120   | 108  | 12  | -14                 | 0        | Pass        |
| 18            | 55/40/5 | 132   | 96   | 12  | -22                 | 0        | Pass        |
| 19            | 60/35/5 | 144   | 84   | 12  | -25                 | 0        | Pass        |

The "Parts" column indicates the parts by weight of the 2-EHA/IBOA/MAA components. Thus, for Example 17, of the 240 grams of the monomer mixture, 50 parts by weight was 2-EHA, translating to 120 grams. The data in Table III shows that Comparative Example H had unacceptably high tack.

**Example 20**

## Cosmetic example of body lotions

An oil-in-water body lotion was prepared from the emulsion polymer of Example 1 as follows. In separate vessels the components of Phase A and Phase B in Table IV were heated to about 70° C with mixing. Phase B was added to phase A and homogenized using a high shear mixer. After cooling, a substantive, non-greasy, non-tacky body lotion resulted. Body lotions from the emulsion polymers of Examples 2, 6, 7, 8, 16, and 18 were prepared in similar fashion by replacing Example 1 emulsion polymer with the appropriate polymers from Examples 2, 6, 7, 8, 16, and 18. The percentages in Table IV are weight percent of the total lotion composition.



WO 02/34218

PCT/US91/29883

Table IV: Oil-in-Water Body Lotion

|                        |      |
|------------------------|------|
| Phase A                |      |
| Mineral Oil            | 10%  |
| Isopropyl myristate    | 2%   |
| Glyceryl stearate      | 3%   |
| Stearic acid           | 4%   |
| Ceteth 20              | 1%   |
| Lanolin oil            | 0.6% |
| Phase B                |      |
| Deionized water        | 73%  |
| Ex. 1 Emulsion Polymer | 5%   |
| HEC                    | 0.2% |
| Triethanol amine       | 1.2% |

Examples 21 and 22

Cosmetic examples of moisturizing foundation

- 5 An oil-in-water foundation was prepared from the emulsion polymer of Example 12 or a one-to-one blend of the emulsions from Examples 10 and 11 as follows. A pigment masterbatch was prepared by milling 80 parts of titanium dioxide with 9.5 parts of yellow iron oxide, 9.5 parts of red iron oxide, 0.7 parts of black iron oxide, and 42.3 parts of talc. In separate vessels the components of Phase A and Phase B in Table V were
- 10 heated to 75° C with mixing. Phase A was added to phase B and homogenized using a high shear mixer. Cooling under low agitation yields a creamy moisturizing foundation.

WO 02/34218

PCT/US91/29833

Table V: Oil-in-Water Foundation

| Phase A                     | Example 21 | Example 22 |
|-----------------------------|------------|------------|
| Mineral oil                 | 9.4%       | 9.4%       |
| Isopropyl myristate         | 4%         | 4%         |
| Oleoyl stearate             | 2%         | 2%         |
| Stearic acid                | 2.6%       | 2.6%       |
| Phase B                     |            |            |
| Pigment master batch        | 14%        | 14%        |
| Deionized water             | 56.2%      | 56.2%      |
| Ex. 12 Emulsion Polymer     | 8%         |            |
| Ex. 10 Emulsion Polymer     |            | 4%         |
| Ex. 11 Emulsion Polymer     |            | 4%         |
| Leccithin                   | 2%         | 2%         |
| Magnesium aluminum silicate | 0.4%       | 0.4%       |
| HBC                         | 0.4%       | 0.4%       |
| Triethanol amine            | 1%         | 1%         |

**Example 21****Cosmetic example of mascara**

- 5 An oil-in-water mascara was prepared from the emulsion polymer of Example 4 as follows. In separate vessels the components of Phase A and Phase B in Table V were heated to 70° C with mixing. Phase B was added to phase A and homogenized using a high shear mixer. After cooling, a flake-, smudge-, and water-resistant mascara results.
- 10 Mascara from the emulsion polymers of Example 8 and Comparative Examples A and B were prepared in similar fashion as was a control with water in place of the emulsion polymer.

WO 02/24218

PCT/US91/29831

Table VI: Oil-in-Water Mascara

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Phase A                |       |
| Carnauba Wax           | 10%   |
| Isopropyl myristate    | 6%    |
| Glyceryl stearate      | 3%    |
| Stearic acid           | 5%    |
| Black iron oxide       | 10%   |
| Phase B                |       |
| Deionized water        | 43.5% |
| Ex. 4 Emulsion Polymer | 20%   |
| PVP                    | 1%    |
| HEC                    | 0.2%  |
| Triethanol amine       | 1.3%  |

A portion of each mascara formulation was coated with a knife coater onto 0.0015 inch (38 micrometers) polyester film to a dry coating thickness of about 0.002 inch (51 micrometers). After drying at room temperature for about 24 hours, the coatings were qualitatively assessed for smudge resistance, tack, flake resistance, and water resistance. Smudge resistance was judged by rubbing with a finger and seeing how much had transferred to the finger. Tack was judged by pressing a finger down briefly and removing it, seeing how strong a bond was formed to the coating. Flake resistance was assessed by bending and creasing the polyester film and observing if the mascara coating cracked off the film. Water resistance was judged by suspending a 1 inch strip of the coated film in an agitated 32°C water bath for about 20 minutes, then assessing the smudge resistance of the still wet coating. Examples 4 and 8 and Comparative B formed balls of coating on rubbing in this test, suggesting that the coating integrity was still good, but the adhesion of the coating to the polyester had been compromised by the water. Results are shown in Table VI below.

Table VII: Qualitative Testing of Mascara Performance

| Polymer Used  | Transfer | Tack     | Flake | Wet Transfer |
|---------------|----------|----------|-------|--------------|
| None          | A lot    | Low      | Some  | Complete     |
| Example 4     | None     | Low      | None  | Balls up     |
| Example 8     | None     | Low      | None  | Balls up     |
| Comparative A | Some     | Moderate | None  | Some         |
| Comparative B | Some     | Moderate | None  | Balls up     |

WO 02/04218

PCT/US91/29833

Data for Examples 4 and 8 showed that they have all the desirable features for a mascara application. The control sample containing no polymer had unacceptably high amount of transfer. Comparative examples A and B also showed some transfer and moderate tack.

5

WO 02/34218

PCT/JP91/2983

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. A composition in the form of an aqueous emulsion or dispersion, said composition comprising:
  - 5 (a) at least one copolymer comprising (i) about 10 to 85 weight percent of (meth)acrylate ester of  $C_6$  to  $C_{18}$  straight and/or branched chain alkyl alcohol, (ii) about 10 to 70 weight percent of (meth)acrylate ester of a saturated or unsaturated cyclic alcohol containing 6 to 20 carbon atoms; and
  - 10 (b) an aqueous carrier, solvent, or vehicle component,
 said composition used for cosmetic and personal care applications, wherein when said cosmetic application is a hair care composition, said hair care composition does not have a reshapeable effect.
- 15 2. The composition of claim 1, wherein said (a)(i) component is selected from the group consisting of isooctyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl acrylate, t-butyl (meth)acrylate, 2-methylbutyl acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, isooctyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, ocladecyl (meth)acrylate, and combinations thereof.
- 20 3. The composition of claim 1, wherein said (a)(ii) component is selected from the group consisting of bicyclo[2.2.1]heptyl (meth)acrylate; adamantyl (meth)acrylate; 3,5-dimethyladamantyl (meth)acrylate; isobornyl (meth)acrylate; tolyl (meth)acrylate; phenyl (meth)acrylate; t-butylphenyl (meth)acrylate; 2-naphthyl (meth)acrylate; benzyl methacrylate; cyclohexyl methacrylate; menthyl methacrylate; 3,3,5-trimethylcyclohexyl methacrylate; dicyclopentenyl (meth)acrylate; 2-(dicyclopentenyl)oxyethyl (meth)acrylate; and combinations thereof.
4. The composition of claim 1 wherein said copolymer further comprises up to about 20 weight percent of a hydrophilic monomer.

WO 02/34218

PCT/US91/28833

5. The composition of claim 4, wherein said hydrophilic monomer is selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and combinations thereof.
6. The composition of claim 1, wherein said composition is formed into a film, said film having less than about 50 grams of tack when tested according to ASTM D 2979-95.
7. The composition of claim 1, wherein said composition is formed into a film, said film passes the flexibility test when tested according to ASTM D 4338-97.
8. The composition of claim 1, wherein said copolymer has average particle size of less than about 1 micrometers.
9. The composition of claim 1 used in cosmetic and personal care applications selected from the group consisting of mascara, foundation, rouge, face powder, eye liner, eyeshadow, lipstick, insect repellent, nail polish, skin moisturizer, skin cream, body lotion, and sunscreen.
10. The composition of claim 1, wherein said hair care composition is selected from the group consisting of shampoos, conditioners, hair sprays, mousses, and gels.
11. The composition of claim 1 having a  $T_g$  less than 35° C.
12. The composition of claim 1 further comprising ingredients selected from the group consisting of emollients, humectants, propellants, pigments, dyes, buffers, organic suspending agents, inorganic suspending agents, organic thickening agents, inorganic thickening agents, waxes, surfactants, plasticizers, preservatives, flavoring agents, perfumes, vitamins, herbal extracts, skin bleaching agents, hair bleaching agents, skin coloring agents, hair coloring agents, antimicrobial agents, and antifungal agents and combinations thereof.
13. The composition of claim 1 comprising a blend of said copolymer.

WO 02/34218

PCT/US91/29833

14. The composition of claim 1, wherein said (b) component is selected from the group consisting of water, C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> branched or straight chain aliphatic alcohol, and combinations thereof.
- 5 15. The composition of claim 14, wherein said C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> branched or straight chain aliphatic alcohol is selected from the group consisting of ethanol, n-propanol, 2-propanol, and combinations thereof.
- 10 16. The composition of claim 14 further comprising solvents selected from the group consisting of hexamethyldisiloxane, cyclic silicones, C<sub>4</sub> to C<sub>10</sub> alkanes, acetone, and hydrofluoromethers.

## 【 国際公開パンフレット ( コレクトバージョン ) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
2 May 2002 (02.05.2002)

PCT

(18) International Publication Number  
WO 02/034218 A3

(51) International Patent Classification: A61K 7/00, 7/44

(52) International Application Number: PCT/US01/29943

(53) International Filing Date:  
25 September 2001 (25.09.2001)

(54) Filing Language: English

(55) Publication Language: English

(56) Priority Data:  
09/676,424 23 October 2000 (23.10.2000) US  
09/687,751 22 June 2001 (22.06.2001) US

(71) Applicant: JIM INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (USA); 704 Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US)

(72) Inventors: KANTNER, Steven, S.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); EVERAERTS, Albert, L.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); NGUYEN, Long, N.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US)

(74) Agents: FLORCZAK, Van, Tong et al.; Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US)

(81) Designated States (national): AT, AU, BE, BR, CA, CH, CN, CO, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KR, KZ, LI, LU, MC, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, PA, PE, PG, PH, PT, RU, SA, SG, SI, SK, SL, TR, TT, TZ, UA, UG, VN, ZA, ZW.

(82) Designated States (regional): ARIP patent (RU, GM, KT, LS, MW, MP, RD, SI, SZ, TZ, UG, VN); Euro-Lat patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SI, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MD, MR, NE, NG, TD, TG, TN).

Published:  
with international search report(83) Date of publication of the international search report:  
10 July 2001

For prior art search and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/034218 A3

(54) Title: ACRYLIC-BASED COPOLYMER COMPOSITIONS FOR COSMETIC AND PERSONAL CARE

(57) Abstract: A composition for skin, hair and hair in the form of an aqueous emulsion or dispersion is provided. The composition comprises: (a) at least one copolymer comprising (i) about 10 to 85 weight percent of methacrylate ester of C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> straight and/or branched chain alkyl alcohol, (ii) about 10 to 70 weight percent of methacrylate ester of a saturated or unsaturated cyclic alcohol containing 6 to 20 carbon atoms; and (b) an aqueous carrier, solvent, or vehicle component. When used in hair applications, the inventive composition is not a polymeric composition.



## 【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |  | International Application No.<br>PCT/Us 01/29863                 |
|--|--|--|
| <b>C. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 A61K/06 A61K7/48   |  |  |
| <b>A. FIELD SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 A61K  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the rules prescribed   |  |  |
| Electronic data bases consulted during the international search process of this case and, where practical, search terms used<br>MPI Data, EPO-internal, PAJ, CHEN ABS Data   |  |  |
| <b>D. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category *   | Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Reference to cited doc.  |
| X  | EP 0 985 405 A (ROHM & HAAS)<br>15 March 2000 (2000-03-15)<br>paragraph '0040'; claims 1,2; tables 1,2   | 1-7,10,<br>12,14-16  |
| X  | US 5 672 576 A (BEHRENS JON ROBERT ET AL)<br>30 September 1997 (1997-09-30)<br>column 5, line 43 - line 48; claim 1<br>column 7, line 29 - line 57; example II   | 1-3,6-8,<br>10-14  |
| X  | US 5 662 892 A (NIDHA SANJEEV ET AL)<br>2 September 1997 (1997-09-02)<br>cited in the application<br>column 7, line 41 - line 59; claims<br>1,4-7,18; example 2<br>column 21, line 27 - line 56<br>-/- | 1-3,10,<br>12,14   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.   |  |  |
| <input type="checkbox"/> Patent family documents are listed in annex   |  |  |
| * Several categories of cited documents:<br>"1" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"2" Document which may throw doubts on priority claims of which is cited to establish the publication date of another claim or other relevant feature (as specified)<br>"3" Document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"4" Document published prior to the international filing date but later than the priority date document<br>"5" Document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle of theory underlying the invention<br>"6" Document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each contribution being obvious in a person skilled in the art.<br>"7" Document indicating of the state of the art |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>20 February 2003  |  | Date of mailing of the international search report<br>26/02/2003 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P. B. 5516 Palamiden 2<br>NL - 2200 PP Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-3040, 1-31 661 601 n<br>Telex (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br>Angiolini, D                               |

Form PCT/ISA/715 (Revised March 2002)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| C-Continuation DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   | International publication No.<br>PCT/us 01/29883 |
|--|---|--|
| Category   | Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim no.                            |
| A  | US 6 126 929 A (MOUSIN NATHALIE)<br>3 October 2000 (2000-10-03)<br>column 4, line 51 - line 67; claims<br>1, 32-34, 40-43; examples 1-3 | 1-16   |

Form PCT/ISA/210 (Publication of the International Search Report)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in accordance with the provisions of the

Application No.  
PCT/US 01/29883

| Patent document<br>class in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0985405                                | A | 15-03-2000          | BR 9904124 A               | 26-09-2000          |
|   |   |                     | CN 1247737 A               | 22-03-2000          |
|   |   |                     | EP 0985405 A2              | 15-03-2000          |
|   |   |                     | JP 2000086470 A            | 28-03-2000          |
|   |   |                     | US 6214328 B1              | 10-04-2001          |
| US 5672576                                | A | 30-09-1997          | AT 189381 T                | 15-02-2000          |
|   |   |                     | AU 1982797 A               | 01-10-1997          |
|   |   |                     | BR 9707998 A               | 27-07-1999          |
|   |   |                     | CN 1218391 A               | 02-06-1999          |
|   |   |                     | DE 69701261 O1             | 09-03-2000          |
|   |   |                     | DE 69701261 T2             | 28-09-2000          |
|   |   |                     | EP 0904043 A1              | 31-03-1999          |
|   |   |                     | ES 2142148 T3              | 01-04-2000          |
|   |   |                     | JP 11506128 T              | 02-06-1999          |
|   |   |                     | TR 9801828 T2              | 21-12-1998          |
|   |   |                     | WO 9733555 A1              | 18-09-1997          |
|   |   |                     | ZA 9702058 A               | 25-09-1997          |
| US 5662892                                | A | 02-09-1997          | BR 9708070 A               | 27-07-1999          |
|   |   |                     | CN 1218388 A               | 02-06-1999          |
|   |   |                     | EP 0888108 A1              | 07-01-1999          |
|   |   |                     | JP 11506133 T              | 02-06-1999          |
|   |   |                     | WO 9733557 A1              | 18-09-1997          |
| US 6126929                                | A | 03-10-2000          | CA 2249478 A1              | 23-07-1998          |
|   |   |                     | EP 0909157 A1              | 21-04-1999          |
|   |   |                     | MO 9831329 A1              | 23-07-1998          |
|   |   |                     | JP 2002501481 T            | 15-01-2002          |

Form PCT/US 2001/09 (Rev. 10/97)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, R O, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 カントナー, スティーブン エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 エバラーツ, アルバート アイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 ニュイエン, ラング エヌ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3  
3 4 2 7

Fターム(参考) 4C083 AB232 AB382 AC231 AC242 AC352 AC371 AC422 AC511 AC542 AD091

AD092 AD512 AD572 AD611 BB01 BB21 BB49 CC01 CC05 CC12

CC13 CC14 CC19 CC20 CC28 CC33 CC38 DD23 DD41